l'actualité chimique

Mensuel - Avril-Mai 2005 - N° 285-286

Sciences chimiques et déchets radioactifs

Inserm
Institut national de la santé et de la recherche médicale

sfc société française de chimie

Édité par la Société Française de Chimie

RÉDACTION
Rédacteur en chef : Yann-Antoine Gauduel
Rédactrice en chef adjointe : Séverine Bléneau-Serdel
Secrétaire de rédaction : Roselyne Messal
Webmestre : Évelyne Girard

Comité des rubriques : Recherche et développement : Yann-A. Gauduel, Industrie : Gilbert Schorsch, Enseignement et formation : Michel Boyer, TP : Nicolas Cheymol, Comment ça marche ? : Véronique Nardello-Rataj, Histoire de la chimie : Marika Blondel-Mégrelis, Informations générales : Séverine Bléneau-Serdel, Manifestations : Roselyne Messal, Livres et médias : Yves Dubosc, Activités de la SFC : Roselyne Messal

Comité scientifique et de lecture : P. Arpino, A. Audibert-Hayet, X. Bataille, H. Belhadj-Tahar, M. Blanchard-Desce, E. Bordes-Richard, D. Bouveresse, J. Buendia, J.-C. Daniel, R.-E. Eastes, E. Florentin, J.-P. Foulon, J. Fournier, J.-F. Lambert, A. Marquet, H. Méjean, A. Ouali, P. Pichat, A. Picot, M. Poite, P. Rigny, F. Secheresse, E. Soulié, H. This, M. Verdaguer, P. Vermeulin, C. Viel, D. Vivien
Journaliste scientifique : Laure Joumel
Journaliste scientifique en formation : Émérence Marcoux

Partenariat : Fondation Internationale de la Maison de la Chimie, Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale (Inserm)

Publication analysée ou indexée par : Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ÉDITION
Société Française de Chimie
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 - Fax : 01 40 46 71 61
Courriel : ac@sfc.fr - http://www.sfc.fr
Directeur de la publication : Armand Lattes, président de la Société Française de Chimie
Imprimerie : SPEI, BP 26, 54425 Pulnoy
Maquette articles : e-Press, Casablanca Technopark, Route de Nouaceur, Casablanca (Maroc)
Maquette hors articles : Mag Design http://magdesign.info

ISSN 0151 9093

PUBLICITÉ
EDIF, Le Clemenceau, 102 avenue Georges Clemenceau, 94700 Maisons-Alfort
Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr
www.edif.fr
Index des annonceurs : p. 2

© SFC 2005 - Tous droits réservés
Dépôt légal : avril-mai 2005
Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, fait sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'articles 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

TARIFS 2005 - L'ACTUALITÉ CHIMIQUE
(11 numéros par an)
Particuliers : France 90 € - Étranger 95 €
Institutions : France 190 € - Étranger 200 €
Lycées : France 110 € - Étranger 130 €
Membres de la SFC : abonnement inclus dans la cotisation
Abonnement : SFC, Nadine Colliot
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 66 - Fax : 01 40 46 71 61
adhesion@sfc.fr
Prix de vente au numéro : 30 € (port inclus)

Vers une culture du risque sur le très long terme

Yann-Antoine Gauduel
Rédacteur en chef

Qu'y a t-il de plus naturel que la production d'énergie à partir de la désintégration spontanée de la matière ? La radioactivité fait partie intégrante de l'environnement et de la condition humaine. A tel point que notre organisme est le théâtre permanent de la transformation de quelques milliers de nucléides par seconde. Cette activité « corporelle » met en scène le noyau du fameux carbone 14, élément naturel mais instable, largement utilisé pour dater des objets dont l'ancienneté se compte en milliers d'années. Que dire de l'émission continuelle de radon dans nos habitations ou de l'uranium 238 dont la réserve naturelle dans certaines roches a été divisée par deux depuis la création de la planète bleue, il y a 4,5 milliards d'années ?

Répondre à ces questions n'est pas un exercice banal, car au-delà de la désintégration spontanée d'éléments légers ou lourds, l'activité humaine engendre de nouvelles inconnues et interrogations, voire de la méfiance, envers les composés radioactifs fissibles. Depuis le fonctionnement du premier réacteur expérimental Zoé à la fin des années 40, la France s'est résolument engagée dans la filière du nucléaire pour assurer l'essentiel de sa production en électricité. Face aux autres alternatives impliquant le thermique, l'hydraulique ou l'éolien, la situation française est unique en Europe. Il semble donc tout à fait légitime et souhaitable que chaque citoyen soit interrogatif à deux niveaux. Le premier se rapporte à la manière dont les déchets nucléaires issus de nos 58 centrales sont traités sur le court terme. Le second se réfère aux conséquences, sur notre environnement et les populations qui en dépendent, de la gestion des déchets à moyen et très long terme. En filigrane, la sensation de risque est omniprésente. L'événement désastreux de 1986 survenu en Ukraine reste encore très présent dans les esprits, surtout si « l'invisible nuage radioactif » a suivi les classiques lois de la convection en altitude, bien au-delà des frontières !

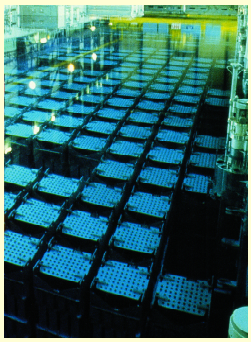
Dans ce domaine ultrasensible pour l'opinion publique, les scientifiques ont un rôle essentiel à tenir. Faut-il rappeler les moult manifestations autour des surgénérateurs Phénix et Superphénix ? A travers les résultats de leurs recherches et l'engrangement de nouvelles connaissances, ils contribuent à éclairer les experts et décideurs avant tout choix stratégique ; choix qui engage les générations actuelles, mais surtout celles qui se succéderont pendant des centaines d'années, voire plus. Les enjeux d'aujourd'hui sur la gestion des rebuts de l'industrie nucléaire sont donc de faire émerger, aux horizons 2015-2040, des solutions techniques appropriées, largement fondées sur l'état des connaissances acquises depuis une quinzaine d'années. Les conséquences à très long terme des choix retenus pour le conditionnement, l'entreposage et le stockage géologique ne doivent jamais être perdues de vue. Les acteurs impliqués dans le développement du Laboratoire souterrain de Bure, dans la Meuse, ou sur le projet international ITER en sont bien conscients.

A un an d'un nouveau projet de loi sur la gestion des déchets nucléaires, *L'Actualité Chimique* a souhaité apporter sa contribution pour enrichir la réflexion collective. Un sujet de société aussi épineux mérite une information précise et rigoureuse. A dessein, la revue fait le point sur l'état des connaissances dans un domaine transdisciplinaire, souvent très technique, pour lequel les facteurs d'échelle affectent simultanément trois paramètres : l'énergie, l'espace et le temps. Les efforts déployés par Paul Rigny et Pierre Vermeulin pour coordonner brillamment le numéro *« Sciences chimiques et déchets nucléaires »* sont à la hauteur du résultat escompté. Au nom de toute la Conférence de rédaction, je les en remercie chaleureusement. La qualité des auteurs ayant accepté de collaborer et la diversité des domaines traités contribuent au développement de la culture du risque lié au nucléaire.

Ce travail rédactionnel collectif est d'autant plus pertinent que les solutions retenues pour le moyen et long terme engagent les scientifiques et responsables du moment, bien au-delà de leurs propres destinées.

Éditorial 1

Vers une culture du risque sur le très long terme, par **Y.-A. Gauduel** 1



Sciences chimiques et déchets radioactifs 4-120

Coordinateurs : **P. Rigny** et **P. Vermeulin**

Couverture :
Piscine d'entreposage des combustibles usés,
établissement de La Hague
(©Cogema)

Avant-propos 4

Les déchets radioactifs : questions pour la société, questions pour les chimistes, par **P. Rigny** et **P. Vermeulin** 4

Glossaire 6

Grandeurs et unités de mesures en radioactivité 7

Introduction 8

La loi de 1991 : stratégies scientifiques pour une gestion des déchets nucléaires français, par **R. Guillaumont** 8

Les déchets radioactifs en France et leur gestion 13

Les déchets radioactifs en France, par **M. Jorda** et **X. Dumont** 13
Prédire le comportement à long terme du combustible usé, par **C. Poinssot**, **J.-M. Gras** et **C. Ferry** 18
Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire, par **R. Guillaumont** 23

Sûreté nucléaire et recherche scientifique 28

Aspects scientifiques de la sûreté des déchets radioactifs, par **B. Bonin** 28
Les effets de l'irradiation sur la santé et la radioprotection, par **J. Lafuma** 34
Transfert sol-plante d'éléments chimiques et/ou radioactifs, par **C. Sahut**, **V. Chaignon** et **C. Santucci** 38

Index des annonceurs

Algade	p. 65	NRC Canada	p. 77
Axens	4e de couv.	Orphacem	p. 59
EDIF	p. 27	Sanofi Aventis	2e de couv.
EDP Sciences	p. 92	TCI Europe	p. 115
LSB	p. 71	UdPPC	p. 81
MSP Kofel	p. 125		

Physico-chimie et confinement des éléments radioactifs 41

Migration ou confinement des radioéléments ?, par **P. Toulhoat**, **B. Grambow** et **E. Simoni** 41

Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles, par **P. Vitorge** et **C. Poinssot** 54

Chimie des matériaux pour le conditionnement des déchets 60

Le stockage spécifique des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue : les actinides mineurs, par **J.-P. Coutures**, **C. Fillet** et **G. Blondiaux** 60

Les céramiques apatitiques spécifiques : matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs, par **J. Carpena** et **J.-L. Lacout** 66

Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7 : bilan des connaissances à deux ans de l'échéance de la loi Bataille, par **S. Gin** et **I. Ribet** 72

Prédire la corrosion des conteneurs de stockage, par **J.-M. Gras** 78

Transport dans les argiles : une étude microscopique, par **V. Marry N. Malikova**, **P. Turq** et **E. Giffaut** 82

Laboratoires souterrains. Chimie en milieu naturel 88

Les recherches sur le stockage des déchets à haute activité et vie longue en formation géologiques profonde : acquis et perspectives, par **F. Jacq** 88

Les minéraux argileux : leur rôle et importance dans un site de stockage des déchets radioactifs en couche argileuse profonde, par **N. Clauer** 93

Fluides passés et actuels dans les formations granitiques et argileuses, par **H. Pitsch K.**, **C. Beaucaire** et **J.-L. Michelot** 99

Programme de R & D belge relatif aux déchets de moyenne et de haute activité : expériences menées dans le laboratoire souterrain HADES dans l'argile de Boom, par **A. Dierckx** et **R.Gens** 106

Chimie moléculaire 110

Séparation et recyclage des actinides : enjeux, avancées et perspectives, par **B. Boullis** et **M. Lecomte** 110

Cinétiques d'extraction liquide-liquide, par **J.-P. Simonin** 116

Conclusion 120

Remarques finales et remerciements, par **P. Rigny** et **P. Vermeulin** 120

En direct de l'UIC 121

Informations générales 122

Livres et médias 124

Manifestations 127

Calendrier 127

Hommage 128

Roger Cohen-Adad (1921-2004), par **M. Ferriol** 128

Les déchets radioactifs : questions pour la société, questions pour les chimistes

La question de l'énergie est l'une de celles qui vont déterminer l'avenir de notre société ; en ces périodes de mondialisation, cela signifie l'avenir de l'humanité tout entière. Et le XXI^{e} siècle sera très probablement confronté dans ce domaine à de profondes perturbations, voire à des cataclysmes. Pour beaucoup, le recours à la production d'électricité dans le monde au moyen de réacteurs nucléaires doit être massivement accru pour repousser ces graves difficultés et prolonger la période actuelle de grande consommation d'énergie ; la situation de la France, qui produit 78 % de son électricité par la voie nucléaire pour 17 % en moyenne mondiale, devrait ainsi servir de modèle. D'autres militent au contraire pour la « sortie du nucléaire », mettant en avant ce qui a été parfois baptisé de « talon d'Achille du nucléaire », à savoir l'inévitable production de déchets radioactifs, selon eux ingérables [1].

Ce numéro de *L'Actualité Chimique* présente, sans prétention à l'exhaustivité, des études de recherches « académiques » dans le domaine des sciences chimiques, qui ont été conduites dans le cadre de la loi de 1991 (voir Glossaire). Le mot « académique » est là pour souligner que les laboratoires auteurs, qu'ils soient de l'Université, du CNRS, du CEA, ou également mais de façon moins évidente d'EDF, entreprise industrielle, procèdent, ou sont proches, de la culture de la recherche fondamentale – avec ses objectifs de publication scientifique et de progression de la connaissance. Mais, tout de suite, on aperçoit une ambiguïté : la place de la science académique est-elle vraiment légitime dans la question des déchets nucléaires, qui se présente d'abord comme une question d'ingénieurs ? Pour répondre à cette interrogation, il faut considérer globalement la question de la gestion des déchets.

La gestion des déchets radioactifs, un problème de société bien particulier

La question de la gestion des déchets radioactifs fait partie de ces « peurs » ou de ces « craintes » qui envahissent nos sociétés contemporaines [2]. La matière radioactive présente en elle-même des dangers bien réels, mais cela n'entraîne pas que les installations de stockage présentent les mêmes dangers, puisque justement elles doivent être conçues pour les gérer.

Pour les ingénieurs chargés de la production de l'électricité par voie nucléaire, la prise en compte de ces craintes du public a eu des conséquences majeures. Personne aujourd'hui, ni individu ni organisation, ne peut en effet passer outre à ces craintes et imposer, dans nos sociétés démocratiques, une technologie qui n'aurait pas l'adhésion des populations. Progressivement, les objectifs du respect de la sûreté nucléaire se sont affirmés comme impérieux, des doctrines d'applications sur les différents aspects qui y sont associés se sont développées (conception des installations, gestion des matières, protection des travailleurs, du public…). Leur respect a permis que de grandes installations de production d'électricité nucléaire soient mises en œuvre dans la majorité des pays développés ; cependant, la demande et la sensibilité des populations ont aussi, dans de nombreux pays, imposé des limitations à la production d'électricité nucléaire, voire entraîné le bannissement de ces technologies.

C'est que la sûreté n'est pas une science exacte, puisque la radioactivité, même de façon atténuée, peut se manifester sur des durées de millénaires – voire de milliers de millénaires –, durées sur lesquelles les prévisions sont forcément très incertaines. Il est intéressant de remarquer que les mêmes arguments devraient s'appliquer renforcés dans d'autres cas, par exemple dans la gestion des déchets chimiques toxiques, où le temps n'apporte aucune atténuation de toxicité. Cependant, dans ces cas, les dispositions réglementaires comme la sensibilité du public semblent se satisfaire de prévisions à beaucoup plus court terme, à l'échelle du siècle. La question n'en reste pas moins présente : pour les déchets radioactifs, comment apporter des « preuves », complètement démontrables, de l'innocuité *ad infinitum* des installations qui seront mises en œuvre pour leur gestion ? Les approches expérimentales *stricto sensu* sont évidemment inapplicables à la lettre compte tenu des échelles de temps en jeu ; le recours à la modélisation trouve lui-même ses limites par la difficulté de validation des modèles dans de telles conditions.

On voit que le problème se déplace : il apparaît comme vain de vouloir convaincre les populations par des raisonnements uniquement ; on doit maintenant les gagner par « la transparence ». Montrer que les problèmes sont considérés à leur juste valeur – et non pas sacrifiés à des considérations à court terme ; montrer que les décisions sont soumises à des expertises et des jugements contradictoires ; montrer que les responsabilités des organisations sont bien claires et bien assumées ; montrer que les études sont faites avec soin et compétence.

La place de la science – et des sciences chimiques – dans la gestion des déchets radioactifs

C'est là que la science apparaît avec sa position d'arbitre – et les scientifiques comme intermédiaires entre les responsables des opérations pratiques et les populations. Jouissant, dans une large mesure, d'une réputation d'objectivité, le monde scientifique est souvent invoqué par les membres sensibles du public. Même si cette réputation n'est pas universellement admise, même si l'on parle parfois d'une désaffection du public vis-à-vis de la science, cette réputation conserve de sa vigueur, et les scientifiques sont appelés à jouer un rôle important.

Nulle surprise que de nombreuses branches des sciences chimiques, dans cette perspective n'apparaissent au premier plan. La description aux échelles moléculaires des phénomènes susceptibles d'intervenir dans l'évolution d'une installation de stockage aux diverses échelles temporelles et spatiales, la capacité de concevoir de nouveaux matériaux, celle de comprendre les effets des rayonnements ionisants sur les organismes vivants ; tous ces domaines ne pouvaient manquer d'être sollicités – et ils sont affaires de chimistes.

Le panorama présenté dans ce numéro spécial, des recherches en sciences chimiques déployées pour répondre aux demandes de la loi Bataille, pour non exhaustif qu'il soit montre bien la variété des approches : analyses méthodologiques des objectifs appliqués des recherches, détermination de données pour permettre les modélisations, mais aussi recherches « amont » permettant de proposer des voies non conventionnelles et de nourrir les réflexions à long terme. Certainement, les résultats obtenus par ces recherches en chimie permettront d'étayer de la meilleure façon les choix technologiques qui seront faits par les opérateurs, les hypothèses qui seront faites dans les études de sûreté. Ils pourront aussi avoir des retombées utiles à bien d'autres domaines : progrès qualitatifs dans les techniques d'extraction liquide-liquide par exemple, ou maîtrise des processus de migrations dans les sols.

Présentation du numéro

En **« Introduction »**, nous avons voulu que soit présenté l'ensemble de la stratégie de recherches qui s'est mis en place en France pour répondre aux trois axes de la loi Bataille : séparation-transmutation (axe 1), stockage en formation géologique profonde (axe 2) et entreposage des déchets (axe 3).

La première partie, **« Les déchets radioactifs en France et leur gestion »**, pose le problème de la gestion des déchets radioactifs dans sa dimension industrielle (les différentes catégories de déchets radioactifs produits en France et leurs quantités) et dans sa dimension scientifique (l'analyse du combustible irradié).

Le but de la gestion des déchets radioactifs est d'assurer le respect des règles de la sûreté nucléaire. Cet objectif constitue ainsi un « fil rouge » des travaux menés dans les différentes disciplines. Dans une deuxième partie, **« Sûreté nucléaire et recherche scientifique »**, sont donc rappelées les bases de la radioprotection, puis la méthodologie des analyses de sûreté ; les recherches à faire sont illustrées par une étude des transferts d'éléments (donc aussi des éléments nocifs éventuels) des sols vers les plantes et donc vers la chaîne alimentaire.

Les analyses de sûreté d'une installation de stockage de déchets radioactifs en formation géologique reposent sur la prévision de relâchements de radionucléides dans la biosphère aux différentes échelles de temps – en y incluant les temps très longs qui se comptent en dizaines de millénaires. Ces prévisions nécessitent l'identification puis la modélisation des mécanismes susceptibles de conduire les éléments à la biosphère à travers les centaines de mètres de roches qui les isolent de la surface. Dans la partie **« Physico-chimie et confinement des radionucléides »**, est illustrée la méthodologie des principales approches sollicitées, qui font appel à la géochimie mais aussi à la physico-chimie, à la modélisation du milieu naturel, à la chimie des équilibres en milieu poly-ionique.

Qui dit installation dit construction, et donc matériaux artificiels. Le maître mot, en l'occurrence, est celui de « vieillissement » des matériaux ; c'est sous cet angle que les matériaux *a priori* possibles doivent être sélectionnés. La partie **« Chimie des matériaux pour le conditionnement des déchets nucléaires »** présente d'abord les matériaux de matrice de conditionnement – c'est-à-dire directement en contact avec les radionucléides. Ce sont les matrices vitreuses, aujourd'hui utilisées industriellement ; ce sont aussi de nouvelles matrices potentielles, proposées par les laboratoires de chimie du solide. Parmi les performances des matériaux, la résistance à la corrosion doit être spécifiquement considérée : les objectifs appliqués sont présentés dans une contribution sur les conteneurs de déchets.

Les recherches sur matériaux modèles ne peuvent suffire à obtenir des conclusions définitives sur le comportement des installations de stockage. Dans la partie **« Laboratoires souterrains. Chimie en milieu naturel »**, sont présentées des études faites directement sur le milieu naturel, là seulement où les matériaux et les systèmes ont leur réel environnement et leur réelle composition : d'une part un article sur les minéraux argileux et un autre sur l'hydrogéochimie, puis deux études plus directement représentatives des futures situations de stockage en formation géologique profonde (sur le laboratoire de Bure dans l'Est de la France et sur l'installation de Mol en Belgique).

Parmi les trois voies de recherche qui font l'objet de la loi Bataille, l'une sollicite directement la chimie moléculaire. Il s'agit de la « transmutation-séparation » (voir « Introduction »). Cette voie met en effet en jeu une séparation des actinides mineurs (c'est-à-dire au-delà de l'uranium et du plutonium) des autres éléments contenus dans les combustibles nucléaires irradiés, pour qu'ils puissent faire l'objet de traitements spécifiques. Ces recherches, qui sont illustrées dans la partie **« Chimie moléculaire »**, ont fait faire des progrès importants aux techniques de l'extraction liquide-liquide, en particulier par la découverte de nouvelles molécules extractantes très spécifiques et par une approche moléculaire des procédés pratiques.

Le volume des publications doit bien sûr avoir une limite. Trois articles qui illustrent ou complètent les études présentées ici seront ainsi publiés en juillet prochain. Le premier, de Gérard Cote, montrera comment l'enseignement supérieur a pu innover pour répondre aux nouveaux besoins ; les deux autres, d'Éliane Sutter et de Daniel David, présenteront des études scientifiques sur la corrosion des conteneurs : un retour vers les mécanismes de la corrosion pour déceler le déterminant du comportement à très long terme et l'étude d'analogues archéologiques, exemples de corrosion millénaire tout à fait concrets mais loin d'être simples. Nos lecteurs sauront les joindre à ce dossier pour enrichir la vision d'ensemble, que nous avons voulu donner, de la part de la chimie dans la gestion des déchets radioactifs.

Paul Rigny et Pierre Vermeulin, coordinateurs du numéro

Références

[1] *Inventaire national des déchets radioactifs et des matières valorisables*, édition **2004**, Andra, Parc de la Croix Blanche, 92298 Châtenay-Malabry.

[2] *Pratiques Scientifiques et Maîtrise de l'Environnement*, ouvrage collectif coordonné par P. Rigny, coll. « Les cahiers des clubs CRIN », ECRIN, Paris, **2004**.

Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque dans les articles sont définis dans le glossaire ci-dessous.*

Principaux organismes français impliqués dans le nucléaire

AEN-OCDE : Agence pour l'Énergie Nucléaire de l'Organisation pour la Coopération et le Développement Économiques.
Andra : Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs.
CEA : Commissariat à l'Énergie Atomique.
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique.
COGEMA : Compagnie Générale des Matières Nucléaires.
EDF : Électricité de France.
IN2P3 : Institut National de Physique Nucléaire et de Physique des Particules.
IRSN : Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.

Glossaire

Activation : production d'isotopes radioactifs (radionucléides) dans des matériaux par réactions nucléaires.
ADS : système pilotage de réacteur sous-critique au moyen d'un accélérateur de particules, « accelerator driven system ».
Anoxique : dépourvu d'oxygène dissous.
Argile : aluminosilicate dont les microcristaux sont constitués de feuillets empilés qui présentent une charge structurale négative due à des substitutions cationiques dans le réseau cristallin.
Argilite : roche argileuse indurée contenant des carbonates et de la silice en forte proportion.
Classement des déchets nucléaires
- ***Durée de vie*** : ***VTC*** : à vie très courte (période de l'ordre du jour), ***VC*** : à vie courte (période inférieure à 30 ans) et ***VL*** : à vie longue (période supérieure à 30 ans).
- ***Activité*** : ***TFA*** : très faible activité, ***FA*** : faible activité, ***MA*** : moyenne activité et ***HA*** : haute activité.

Contaminé : se dit d'un objet de nature non radioactive mais qui a acquis une radioactivité indirecte par contact avec une substance radioactive.
Criticité : possibilité de déclenchement incontrôlé d'une réaction en chaîne au sein de matières fissiles comme l'uranium 235 et le plutonium.
CU : combustible électronucléaire usé.
Diagramme de Pourbaix : diagramme de prédominance des espèces chimiques en fonction du potentiel d'oxydoréduction de la solution, E_{ESH}, et du pH (voir exemples p. 54 et 56).
Eau interstitielle : eau présente dans la porosité d'une roche.
Émetteur alpha : radionucléide émettant un noyau d'hélium ($^4He_2$, particule α) lors de sa désintégration.
Fluage : déformation plastique sous charge ou contrainte imposée qui augmente avec le temps.
Fonçage : action de creuser un puits de mine.
GdR : Groupement de Recherche.
Lixiviation : extraction de certains composés par contact avec un solvant.
Loi de 1991 (ou loi Bataille, du nom du député qui en fut le rapporteur) : loi votée le 30 décembre 1991 (n° 91-1381, *JO* du 1er janvier 1992) qui définit pour une durée de 15 ans, donc jusqu'en 2006, les recherches à mener pour assurer la gestion à long terme des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue. Trois voies de recherche sont poursuivies parallèlement : séparation poussée des radionucléides à longue période et transmutation de ceux-ci en radionucléides à vie courte, stockage en couches géologiques profondes et entreposage de longue durée en surface ou sub-surface (voir aussi l'Introduction de R. Guillaumont, p. 8).
MOX : combustible d'oxyde mixte d'uranium et de plutonium, « mixed oxide fuel ».
PACE : Programme pour l'Aval du Cycle Électronucléaire, programme interdisciplinaire du CNRS qui rassemble les groupements de recherche concernés par le domaine.
Période : temps T pendant lequel 50 % des radionucléides initialement présents disparaît par désintégration. La disparition n'est donc jamais totale, mais la décroissance est de nature exponentielle : après un temps T, il reste 1/2 de la quantité initiale du radionucléide, après un temps 2 T, il reste la fraction $1/2^2$ soit 1/4, après un temps 10 T, il reste la fraction $1/2^{10}$ soit 1/1024 (environ 1 millième), etc.
Procédé PUREX : « plutonium uranium extraction », procédé industriel de retraitement des CU quasi universel.
Radionucléide : nucléide instable, donc radioactif, qui se transforme (tôt ou tard) spontanément en un autre radionucléide en émettant un rayonnement (alpha, bêta ou gamma) ou en un nucléide stable. Un **nucléide** est un isotope particulier d'un élément chimique particulier. Exemples de nucléides stables : ^{12}C, ^{16}O, ^{56}Fe ; exemples de radionucléides : ^{60}Co, ^{137}Cs, ^{238}U, ^{239}Pu…
Réacteur
- ***RNR*** : réacteur à neutrons rapides.
- ***REP*** : réacteur électrogène à eau pressurisée.

Spallation : réaction nucléaire mettant en jeu un noyau cible et une particule aux énergies élevées.
Transuranien : élément chimique de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium (92).
Unités de puissance et d'énergie :
- ***We*** : watt électrique, puissance délivrée sous forme d'électricité.
- ***Whe*** : watt heure électrique, énergie produite en une heure par 1 We.
- ***Wj/t*** : watt jour par tonne ; 1 MWj/t correspond à la fission de 1,053 g de matière fissile comme ^{235}U ou ^{239}Pu.
- ***Wth*** : watt thermique.

UOX : combustible d'oxyde d'uranium, « uranium oxide fuel ».

Grandeurs et unités de mesures en radioactivité

Les unités qui suivent se rencontrent toutes dans la littérature, l'adoption du système international n'est pas parfaitement entrée dans la pratique dans ce domaine.

Mesure de la radioactivité (nombre de désintégrations par seconde)

- Le « Curie » (Ci)

Le nombre de Curies mesure la quantité de radioactivité présente dans un échantillon fortement radioactif – c'est-à-dire le nombre de désintégrations qui y prennent place par seconde, sans qu'on considère la nature de ces désintégrations. L'unité choisie, le Curie, correspond à la radioactivité d'un gramme de radium 226 (radioélément découvert par Marie Curie) et est égale à 37 milliards de désintégrations par seconde.

- Le becquerel (Bq)

C'est l'unité de radioactivité du système légal. Un becquerel correspond à une désintégration d'un atome par seconde. Sachant qu'une quantité pondérale de matière égale à 1 mole contient $6{,}02.10^{23}$ atomes, on voit que le becquerel est une unité extrêmement faible. La très faible radioactivité associée à un becquerel conduit à utiliser le kilobecquerel, le mégabecquerel ou le gigabecquerel, voire l'ancienne unité, le Curie, correspondant à 37 GBq.

Mesure de l'interaction entre un rayonnement et la matière

- Le rœntgen (ou röntgen)

Cette unité, rarement utilisée aujourd'hui, mesure l'exposition aux rayons X ou gamma dans l'air, qui détermine le taux d'ionisation provoqué par le rayonnement. Un rœntgen correspond au dépôt de $2{,}58.10^{-4}$ coulombs par kilogramme d'air sec.

- Le rad

Il mesure la « dose absorbée », c'est-à-dire la quantité d'énergie cédée par un rayonnement à un échantillon. On ne distingue pas la nature du rayonnement. L'unité d'un rad correspond à l'absorption de 100 ergs par gramme de matière.

- Le gray (Gy)

Il mesure également la dose absorbée. Un gray correspond à l'absorption d'une quantité d'énergie de 1 joule par kilogramme de matière – et est donc cohérent avec le système d'unités international. Un gray est ainsi équivalent à 100 rad. On utilise aussi le centi- ou le milligray.

Mesure des effets biologiques des rayonnements

Les effets biologiques des rayonnements dépendent de l'énergie déposée dans la matière vivante, mais aussi de la nature du rayonnement et de celle de l'organe considéré.

- Dose absorbée

C'est la quantité d'énergie apportée par un rayonnement ionisant et absorbée par une masse de matière, divisée par la valeur de cette masse. Elle s'exprime en gray (1 Gy = 1 J/kg).

- Dose équivalente

Tous les rayonnements ne produisent pas les mêmes effets. Le concept de *dose équivalente* permet d'additionner au niveau d'un organe les effets produits par chaque type de rayonnement, en tenant compte d'un facteur de nocivité du rayonnement W_R, appelé facteur de pondération. La *dose équivalente totale* est la somme des doses équivalentes pour tous les types de rayonnement.

Le facteur de qualité étant sans dimension, l'unité est la même que pour la dose absorbée (J/kg) et son nom spécifique est le sievert (1 Sv correspond à une dose absorbée de 1 Gy).

- Dose efficace

La dose efficace est la somme des doses équivalentes pour chaque organe ou tissu de l'organisme pondérées par un facteur W_T dépendant de la sensibilité aux effets stochastiques du tissu irradié. Ces facteurs de pondération étant normalisés, leur somme est égale à 1. La dose efficace s'exprime en sievert.

Compte tenu du fait que les facteurs de pondération W_R et W_T sont estimés pour les effets tardifs, stochastiques, des rayonnements, la dose équivalente et la dose efficace ne doivent être utilisées que pour les faibles doses. La dose efficace est employée pour estimer le risque tardif des rayonnements et, sauf précision spéciale, c'est elle qui est utilisée dans la réglementation.

- Dose efficace engagée

Elle est utilisée pour évaluer la dose délivrée après incorporation de radionucléides dans l'organisme. Elle est calculée pour une période de 50 ans chez l'adulte, quel que soit son âge, et jusqu'à l'âge de 70 ans pour les enfants et adolescents de moins de 20 ans. Elle s'exprime en sievert.

Si l'on veut faire un calcul sur une période plus courte, 5 ou 10 ans par exemple, on calculera la dose efficace tronquée.

- Le sievert (Sv)

Il est dérivé de l'énergie absorbée exprimée en grays par les facteurs de pondération rayonnement et sensibilité des organes.

- Le rem

De façon analogue, cette unité (« rœntgen equivalent man »), rarement utilisée aujourd'hui, est dérivée de l'énergie absorbée exprimée en rad. Un sievert est ainsi égal à 100 rem.

La radioactivité sur Internet

Internet héberge des sites et dossiers « grand public » expliquant la radioactivité, parmi ceux-là :

- **www.laradioactivite.com**, Monsieur tout le monde rencontre la radioactivité (IN2P3/CNRS, EDP Sciences).

Ce site explique avec simplicité ce qu'est la radioactivité, depuis sa découverte jusqu'à ses nombreuses applications dans les sciences, l'industrie, la médecine et la vie quotidienne. Il a obtenu le Prix du « Forum atomique » décerné en juin 2004 par la Société Française d'Énergie Nucléaire.

- **www.cea.fr/fr/pedagogie/TPE.htm**, dossiers proposés par le CEA destinés aux élèves préparant des TPE.
- **www.cogema.fr**, rubrique « Tout savoir sur le nucléaire ». La COGEMA propose une « mini-encyclopédie », une liste d'ouvrages de référence et un quizz ludique pour tester vos connaissances sur l'énergie nucléaire.

La loi de 1991

Stratégies scientifiques pour une gestion des déchets nucléaires français

Robert Guillaumont

Résumé La loi de 1991 a ouvert une période de recherches multidisciplinaires de 15 ans sur la gestion des déchets nucléaires français de haute activité et à vie longue. Elle a fixé trois orientations aux recherches. En 2006, le Parlement français sera saisi par le gouvernement pour statuer sur la gestion de ces déchets. Les résultats des recherches constitueront une pièce maîtresse du dossier sur lequel seront fondées les décisions. La communauté scientifique française s'est progressivement mobilisée à partir de 1992, et au-delà des scientifiques généralement impliqués dans le nucléaire. Aujourd'hui, la recherche sur les déchets nucléaires a une dimension internationale. Elle a produit un impressionnant corpus de connaissances et suscité de nombreuses réflexions. On examine ici les principaux acquis des recherches conduites en France dans le contexte de la loi de 1991. On verra que la chimie y a joué un rôle majeur.

Mots-clés **Déchets nucléaires, transmutation, stockage, entreposage.**

Abstract **The Bataille's law: scientific research for nuclear wastes in France**
The French law passed on 1991 has opened a 15 years period for a broad multidisciplinary area of researches on long lived nuclear wastes. The law clearly asked for three directions for these researches. In 2006 the French Parliament will be asked by the French government to discuss and make statements about the management of these wastes. The results of the researches will be a master piece for decisions. The French scientific community has been progressively involved in many fields of researches and today nuclear waste management is an international scientific topic. A considerable amount of results has been obtained, which are here briefly reviewed with regard to those obtained in France according to the law, with a major role for chemistry.

Keywords **Nuclear wastes, transmutation, storage, geological disposal.**

Les déchets nucléaires français sont essentiellement produits par l'exploitation de l'énergie nucléaire de fission pour produire de l'électricité. Il y a 58 réacteurs électrogènes REP*, mis en service entre 1970 et 2000, totalisant une puissance de 60 GWe* et produisant 410 TWhe* par an. Les déchets de faible activité qui renferment des radionucléides* à vie courte, de périodes* radioactives inférieures à 30 ans (15 000 m^3/an), ont des filières d'élimination [1] et leur gestion ne pose plus de réels problèmes scientifiques [2]. En revanche, ceux qui renferment des radionucléides à vie longue (périodes radioactives de centaines mais surtout de dizaines de milliers d'années) posent des problèmes scientifiques de gestion à long terme qui sont bien identifiés [2]. Ces déchets sont conditionnés en colis primaires. Les colis dits MAVL (« moyenne activité à vie longue », 320 m^3/an) sont non thermiques, contrairement aux colis de déchets HAVL (« haute activité à vie longue », 120 m^3/an). Les combustibles électronucléaires usés (CU, 1 200 t/an dont 100 t de MOX*) ne sont pas considérés en France comme des déchets HAVL. Il existe aussi en France des déchets nucléaires miliaires. Le *tableau I* donne la nomenclature opérationnelle des déchets radioactifs englobant les déchets nucléaires, dénomination consacrée à ceux provenant de l'électronucléaire.

L'enjeu scientifique de la gestion des colis de déchets ultimes est finalement de comprendre le retour à l'Homme des radionucléides, à partir des meilleurs colis de déchets dans lesquels ils sont, ou seraient conditionnés et confinés, et cela sur des périodes de temps pouvant être incommensurables avec les temps habituellement pris en compte pour les projets scientifiques [3]. On peut dire, en dernière analyse, que toute la recherche sur les déchets nucléaires vise cet objectif. Pour trouver des solutions concrètes de gestion et applicables dans les décennies qui viennent, des recherches sont en cours dans tous les pays nucléaires. En France, ces recherches sont encadrées par une loi qui arrive à échéance en 2006. A cette date, des décisions seront prises par le Parlement. La loi a défini trois voies de recherches : séparation-transmutation des radionucléides les plus radiotoxiques, stockage géologique et entreposage de longue durée des colis primaires de déchets. En 12 ans, la communauté scientifique (française, européenne et internationale), qui s'est progressivement mobilisée, a produit un ensemble conséquent de connaissances sur lequel le Parlement appuiera en partie ses décisions en 2006. Les stratégies scientifiques suivies et les principaux résultats acquis susceptibles de conduire à une « industrialisation » sont examinés dans cet article. Cela laisse de côté de nombreux aspects fort intéressants des recherches [4]. La chimie a été particulièrement sollicitée car elle intervient dans les trois voies. Les recherches, notamment en chimie, devront se poursuivre après 2006 car l'« exécution de la loi » a conduit

à des réflexions stratégiques sur le devenir de l'énergie nucléaire, qui apparaît ne plus pouvoir exister sans « chimie intensive ».

Le problème du devenir des déchets nucléaires ultimes à vie longue (MAVL et HAVL, et des CU s'ils prenaient un jour le statut de déchets) ne peut pas être résolu sans aborder l'aspect sociétal, centré sur la maîtrise des risques (de nature radiologique) en fonction d'un temps s'étendant bien au-delà du temps historique de l'humanité. Cet aspect n'est pas traité ici.

Cet article reste très général et renvoie à des références récentes elles aussi très générales.

La loi de 1991

La loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 (répertoriée aujourd'hui au Code de l'environnement sous l'article L 542) donne dans son article 4 trois orientations aux recherches à conduire durant une période de 15 ans pour que le Parlement puisse disposer en 2006 d'éléments scientifiques et techniques à l'appui des décisions qu'il prendra concernant la gestion des déchets nucléaires. L'article 4 stipule que les recherches doivent être conduites simultanément pour :

- La recherche de solution permettant la séparation et la transmutation des éléments radioactifs à vie longue présents dans ces déchets (déchets radioactifs à haute activité et à vie longue dont les dénominations plus précises sont maintenant déchets nucléaires MAVL et HAVL) ;
- L'étude des possibilités de stockage réversible ou irréversible dans des formations géologiques profondes, notamment grâce à la réalisation de laboratoires souterrains ;
- L'étude de procédés de conditionnement et d'entreposage de longue durée en surface de ces déchets.

Les orientations de ces trois voies de recherches, connues sous les noms d'axes 1, 2 et 3 de la loi, correspondaient à la situation du nucléaire français de l'époque où cette loi a été adoptée. Le retraitement des CU était déjà une réalité industrielle à La Hague, avec la perspective de recycler le plutonium et l'uranium dans des réacteurs à neutrons rapides, et le stockage géologique était une option envisagée, mais contestée, pour l'élimination des « déchets à vie longue » de la biosphère (moratoire de février 1990). Les recherches indiquées dans les axes 1 et 2 de la loi sont directement rattachées à cette situation. Celles indiquées dans l'axe 3 s'y rattachent indirectement puisque le conditionnement des déchets et l'entreposage des colis en résultant, sont une pratique indissociable du retraitement des CU et du stockage géologique. La notion d'entreposage de longue durée en surface introduite par la loi visait des périodes de temps au-delà des pratiques courantes d'exploitation, autorisées en général pour 50 ans. Par ailleurs, des réflexions avaient eu lieu à propos de la « gestion des déchets radioactifs » au sein de plusieurs Commissions, qui ont inspiré ces orientations [5].

Le gouvernement a désigné le CEA comme responsable des recherches concernant les axes 1 et 3 et l'Andra (agence créée par la loi de 1991, article 13) comme responsable des recherches de l'axe 2. La communauté scientifique française (CNRS, Universités, EDF, COGEMA et Framatome-ANP, CEA et Andra) s'est progressivement mobilisée sur ces axes. Ces organismes sont devenus ce que l'on appelle « les acteurs de la loi ». La loi a aussi créé la Commission nationale d'évaluation (CNE) chargée d'évaluer les recherches et d'en rendre compte chaque année au gouvernement. De 1994 à aujourd'hui, la CNE a produit 10 rapports rendus publics qui donnent l'état et l'évolution des recherches au fil des années [6]. Elle doit adresser au gouvernement un rapport final au terme de la loi.

Depuis 1991, des décisions gouvernementales ont été prises qui, sans remettre en cause les orientations de recherche de la loi, ont influé sur les recherches (recentrages par exemple). Il s'agit du report sur Phénix d'expériences prévues sur Super-Phénix (arrêté en 1997), de l'affirmation de la réversibilité du stockage géologique (qui s'est révélée être une exigence sociétale), de la création d'un laboratoire de recherche à Bure dans l'argilite du Callovo-Oxfordien, de l'abandon de la recherche d'autres sites potentiels de stockage en France pour étudier d'autres roches que l'argilite, de l'étude de l'entreposage de très longue durée en sub-surface, en plus de la surface. Un aléa majeur est survenu, l'arrêt des travaux à Bure pendant un an (mai 2001-avril 2003) suite à un accident mortel, et des retards ont été pris par les acteurs de la loi y compris par les pouvoirs publics, les uns et les autres n'ayant pas toujours pris conscience du temps qui passait.

Le CEA, qui conduisait avant 1991 des recherches sur le cycle du combustible nucléaire, a été le premier à les orienter pour tenir compte de la loi. L'Andra, agence créée comme organisme indépendant en 1991 par la loi, a mis plusieurs années à être opérationnelle. Elle a pris le relais de l'Andra-CEA qui avait déjà conduit des recherches de sites de stockage géologique (1984-1990). Le CNRS et les universités ont été longs à réagir à des orientations très loin de leurs préoccupations. Seul l'IN2P3 a mis en place un modeste

Tableau I - Nomenclature opérationnelle des déchets radioactifs fondée sur la période des radionucléides majeurs contenus dans les colis primaires de déchets et leur activité.
Une période très courte est typiquement de 5 ans et courte de 30 ans. Les volumes indiqués sont ceux des colis primaires de déchets (excepté pour les déchets TFA non conditionnés) ou des combustibles usés (CU), attendus en fin d'exploitation et de démantèlement de l'outil industriel actuel. D'après [8].

<table>
<tr><th>Période / Activité</th><th>Très courte</th><th>Courte</th><th>Longue</th></tr>
<tr><td>Très faible</td><td rowspan="4">Attente de la décroissance radioactive</td><td colspan="2">Stockage en surface TFA ou recyclage
(2 000 000 m^3)</td></tr>
<tr><td>Faible</td><td rowspan="2">Stockage en surface
au Centre de l'Aube
(1 300 000 m^3)</td><td>Stockage en surface à l'étude (14 000 m^3)</td></tr>
<tr><td>Moyenne</td><td rowspan="2">Filières à l'étude dans le cadre de l'article L 542 du Code de l'environnement (ex loi de 1991) pour 55 000 m^3 de MAVL 5 000 m^3 de HAVL et pour 15 000 m^3 de CU</td></tr>
<tr><td>Élevée</td><td>Filière à l'étude comprise
dans l'article L 542
du Code de l'environnement</td></tr>
</table>

Le GdR FORPRO (FORmations géologiques PROfondes)

Créé en 1998, ce Groupement de Recherche (GdR) fédère et coordonne l'activité scientifique de plus de 200 chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs et étudiants doctorants et post-doctorants répartis dans 25 équipes du CNRS, des universités (Aix-Marseille 3, Bordeaux, Grenoble, Nancy, Nîmes, Paris 6, 7 et 11, Rennes, Strasbourg...), des Instituts de Physique du Globe de Paris et de Strasbourg, et des grandes écoles (Polytechnique, Centrale, École Normale Supérieure...).

Lors de sa création, cinq missions lui ont été confiées :

1 - Organiser la réponse de la communauté CNRS, des universités et des grandes écoles, en sciences de l'Univers, sciences physiques de l'ingénieur et sciences chimiques, à **l'axe 2 de la loi de 1991** portant sur un enjeu environnemental majeur pour la société.

2 - Mettre en place un partenariat entre le CNRS et l'Andra pour promouvoir une **recherche amont de haut niveau**.

3 - Développer des **actions pluridisciplinaires, interdisciplinaires, innovantes**, au sein de la communauté scientifique concernée par les laboratoires souterrains de recherche.

4 - Multiplier les échanges des équipes FORPRO avec des équipes étrangères et **participer à des programmes européens**.

5 - Favoriser le débat et la **publication scientifique dans ce domaine sensible**.

Ces missions sont remplies ou en voie de l'être ; citons à titre d'exemples :

- Le taux de publication annuel de l'ordre de 15 articles en moyenne dans les revues internationales dépassera **20 en 2004**.
- Des propositions de recherche FORPRO en géophysique en champ proche et en géochimie isotopique ont été retenues en 2003 dans le projet européen **« Near-Field Processes » du 6e PCRD**.
- Dans son équipe de Bordeaux, le GdR FORPRO met au point une méthode totalement innovante permettant de **dater les eaux souterraines récentes et anciennes à l'aide de deux isotopes du krypton en hyper-trace dans la nature**, et ce pour quantifier et contraindre les modèles de circulations passées et actuelles de fluides souterrains afin de prévoir le comportement à long terme d'un site de stockage vis-à-vis des fluides susceptibles d'être le vecteur de retour des radionucléides vers la surface et la biosphère.

Le renouvellement du GdR jusqu'en 2007 vient d'être décidé par le CNRS. Ceci va permettre de réaliser le programme d'expérimentations FORPRO dans le laboratoire souterrain de recherche de Meuse/Haute-Marne, situé dans l'Est du Bassin de Paris, à - 470 m de profondeur, au cœur d'une couche argileuse de 125 m d'épaisseur.

La Direction du GdR FORPRO est localisée dans le site GIS (Géochimie Isotopique) du Centre universitaire de Nîmes, Parc scientifique Georges Besse. Grâce, entre autres, à l'appui des collectivités territoriales, l'équipe GIS dispose d'un **équipement ultramoderne de géochimie isotopique** (salle blanche de classe 100, spectromètre de masse TRITON TI) et mène des recherches sur les chemins des eaux souterraines, passées et actuelles, dans l'environnement du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne, en collaboration étroite avec des équipes d'Aix-Marseille 3, Bordeaux, Nancy, Paris 7 et 11, Rennes et Strasbourg.

Joël Lancelot, *directeur du GdR*

programme dès 1992. Le premier Groupement de Recherche (GdR) PRACTIS (aujourd'hui PARIS) impliquant la chimie du CNRS et d'autres partenaires a été créé en 1995 ; il a été suivi des GdR GEDEON, NOMADE, FORPRO et MOMAS (voir les deux *encadrés* sur les GdR PARIS et FORPRO, ainsi que celui sur le GdR NOMADE dans l'article de J.-P. Coutures *et al.*, p. 61). Ces GdR sont regroupés dans le programme PACE* du CNRS. Les industriels n'ont soutenu, au début, que les recherches qui pouvaient être communes à leur propre logique économique et aux orientations des recherches sur les axes de la loi : c'est le cas du programme portant sur le conditionnement des déchets de retraitement de La Hague.

Assez récemment, des orientations du nucléaire français de fission ont été avancées par le CEA et EDF pour la première moitié du siècle [7]. Elles s'inscrivent dans l'évolution des idées au plan international sur les filières nucléaires et ont entraîné des infléchissements dans les recherches.

Les enjeux des recherches indiquées dans la loi

La loi indique des orientations de recherche. Les responsables des recherches et les acteurs de la loi ont défini des programmes au regard des enjeux de chaque axe.

L'enjeu de l'axe 1 est de réduire la nocivité à long terme des déchets MAVL et HAVL. Il y a deux voies. La première est de transmuter les radionucléides les plus radiotoxiques qu'ils contiennent (isotopes des actinides mineurs : Np, Am et Cm, produits de fission comme ^{129}I et ^{99}Tc), ce qui diminuerait l'inventaire de radiotoxicité des déchets qui iraient en stockage géologique et par là même, les quantités de radionucléides susceptibles de revenir à la biosphère dans un temps indéterminé, à partir de colis de déchets ultimes « allégés ». Elle nécessite de séparer les éléments renfermant les radionucléides des CU par un retraitement poussé allant au-delà du procédé PUREX*. Cette stratégie implique que l'on transmute aussi les isotopes de Pu, actinide séparé avec U lors du retraitement actuel des CU (procédé PUREX), ce qui est partiellement réalisé aujourd'hui avec l'utilisation de 8,5 t de Pu par an dans le combustible MOX issu du retraitement de 850 t de combustible UOX*. La deuxième voie est de chercher des conditionnements spécifiques pour les éléments séparés, plus performants que le conditionnement actuel de l'ensemble des produits de fission et des actinides mineurs, notamment au regard de la lixiviation*. S'il en était ainsi, on retarderait encore plus la migration des radionucléides à vie longue vers la biosphère, à partir de nouveaux colis de déchets mis en stockage. Les recherches concernant l'axe 1 ont porté d'une part sur la séparation des CU des éléments associés aux radionucléides et d'autre part, sur l'examen de scénarios de transmutation et l'étude de systèmes de transmutation (réacteurs ou ADS*).

L'enjeu de l'axe 2 est de montrer la faisabilité scientifique d'un stockage géologique de colis de déchets. Elle est plus ou moins « facile », mais incontournable, selon que l'on transmute ou non les radionucléides à vie longue. La stratégie du stockage géologique est le confinement de la matière radioactive. Cette stratégie est commune à tous les pays nucléaires, qu'ils retraitent ou non leurs CU. Les recherches (géologiques et hydrogéologiques) ont d'abord porté sur la caractérisation, à partir de la surface, de trois sites potentiels (1994-1996), puis se sont focalisées sur un site, celui de Bure, où un laboratoire souterrain est en cours d'implantation pour étudier les caractéristiques de la couche d'argilite et de ses encaissants. Il s'agit des propriétés hydrauliques, mécaniques, géochimiques et de rétention des éléments par la roche saine et perturbée par les creusements. Pour ce site, la réversibilité d'un concept de stockage est aussi étudiée. Elle porte sur les colis de stockage et les installations de dépôt (conception des

dépôts des colis de stockage et gestion de fermeture). L'ensemble des recherches vise à montrer les incertitudes scientifiques de la prévision à long terme, afin d'adapter les concepts d'un stockage pour les maîtriser au mieux et avoir ainsi une assurance raisonnable que les effets radiologiques seront toujours de l'ordre de ceux de la radioactivité naturelle.

L'enjeu de l'axe 3 est la mise en entreposage de colis primaires de déchets pour un temps qui permettrait de se préparer (génération actuelle et générations futures) à toute solution de gestion définitive des colis de déchets et/ou à constituer une réserve stratégique d'uranium et de plutonium pour une utilisation dans les réacteurs du futur en entreposant les CU. La stratégie est ici la « flexibilité ». Les recherches, essentiellement d'ingénierie, ont porté à la fois sur les colis d'entreposage (en relation avec les colis de stockage) et les entrepôts. On a rattaché à cet axe toutes les recherches sur le conditionnement des déchets de retraitement (élaboration de matrices, diminution de volume, caractérisation des colis primaires de déchets).

Acquis des recherches

Les acquis sont présentés selon les axes de la loi. Ils ne sont pas indépendants mais complémentaires. Il existe des structures de coordination entre le CEA et l'Andra sur des sujets transverses aux axes (conteneurs, inventaires, modélisation, matériaux), des accords multipartites et cinq GdR.

Axe 1

A l'occasion de la loi Bataille, la chimie séparative des actinides a bénéficié d'une nouvelle période de recherches, qui ont apporté des résultats très marquants. Ces travaux sont résumés dans l'article de B. Boullis et M. Lecomte (p. 110).

La recherche de nouvelles matrices permettant de conditionner les radionucléides pour servir de modèles ou éventuellement de solutions alternatives aux matrices vitreuses a donné lieu à des études dans le cadre du GdR NOMADE. Les résultats sont présentés dans l'article de J. Carpena et J.-L. Lacout (p. 66) et dans celui de J.-P. Coutures *et al*. (p. 60).

La transmutation nécessite d'introduire les éléments séparés comme Am dans des cibles d'irradiation ou dans des combustibles spéciaux comportant de la matière fissile (essentiellement ^{235}U ou ^{239}Pu). A cet égard, des matériaux (composés ou composites céramiques à base d'oxydes, nitrures, métaux) susceptibles de subir de très fortes irradiations par des neutrons et autres particules, ont été préparés et sont en cours d'irradiations test dans divers réacteurs en France (Phénix jusqu'en 2008) et à l'étranger (réacteur à haut flux de Petten, Pays-Bas).

Plusieurs possibilités de transmutation de divers radionucléides ont été étudiées. Elles montrent que seules les transmutations de Np et Am (voire de Tc) seraient réalistes en association avec l'utilisation de Pu comme matière fissile à « brûler » en priorité en raison de sa radiotoxicité élevée. La faisabilité de la transmutation dans les réacteurs actuels REP* (ou leur version moderne EPR, « European pressurized reactor ») à neutrons thermiques, bien que possible, paraît difficile à mettre en œuvre et vient d'ailleurs d'être abandonnée. Il est de loin préférable d'utiliser des neutrons rapides et à cet égard deux voies existent : l'utilisation de réacteurs RNR* ou de systèmes hybrides ADS* couplant un accélérateur de protons, une cible de spallation* pour produire des neutrons et un assemblage de combustibles sous-critique (UOX et MOX à actinides, en fait à Am). Dans ces conditions, I, Cs et Tc pourraient bénéficier de conditionnements spécifiques. La gestion du Cm reste un problème difficile dans le contexte de la transmutation.

Les recherches liées aux ADS, menées en France et dans le cadre des divers programmes européens Euratom, portent sur les trois sous-ensembles formant un ADS et leur couplage, ainsi que sur les données nucléaires et les matériaux associés. A l'issue du 5^{e} PCRD Euratom, elles devaient conduire à la conception détaillée d'un démonstrateur européen de 100 MWth. En fait, ce projet est repris dans un projet intégré du 6^{e} PCRD et il en résulte un étalement de fait du calendrier pour ce démonstrateur. Le projet intégré reprend aussi un programme international de couplage d'un accélérateur de protons et d'un réacteur sous-critique de faible puissance. Les futurs réacteurs à neutrons rapides, par exemple ceux examinés dans le cadre du forum

Le GdR PARIS (Physico-chimie des Actinides et autres Radioéléments aux Interfaces et en Solution)

Dans le cadre de la loi Bataille de 1991 sur la gestion des déchets nucléaires, le Groupement de Recherche PRACTIS (PRopriétés des ACTinides aux Interfaces et en Solution) a été créé en 1995, à l'initiative du CNRS et du CEA, avec pour objectif la mobilisation de la communauté scientifique concernée par les questions à traiter dans le domaine de la physico-chimie des radioéléments et la chimie des transferts. L'Andra et EDF se sont ensuite associées au GdR. Le GdR PARIS a été créé en 2003 dans la continuité de PRACTIS. Avec d'autres GdR, regroupés dans le programme PACE* du CNRS, il vise à poursuivre les objectifs de la loi Bataille et à apporter des solutions aux problématiques nouvelles liées aux systèmes nucléaires du futur.

Rassemblant quelques 40 laboratoires, le GdR PRACTIS/PARIS a ainsi fédéré une communauté de physico-chimistes et de radiochimistes en focalisant son attention sur les problèmes de traitement, d'entreposage et de stockage des déchets nucléaires. Les recherches communes soutenues par le GdR ont conduit à de nombreuses publications, ainsi qu'à des développements méthodologiques de tout premier plan dans des domaines variés. Dans le domaine de la séparation liquide-liquide, citons :

- le développement de modèles théoriques de simulation moléculaire,
- l'effort de couplage des modélisations moléculaires avec les codes de calcul de génie chimique,
- les progrès des études de spéciation par rayonnement synchrotron,
- la résolution de structures de complexes d'actinides en phase liquide et aux interfaces,
- la mesure directe par microcalorimétrie de grandeurs thermodynamiques associées à l'extraction de sels métalliques par solvant.

Par ailleurs, le GdR PARIS est à l'origine de la renaissance en France de la pyrochimie des actinides.

Plus récemment, sont abordées les études de techniques innovantes de séparation susceptibles d'être appliquées au multirecyclage des combustibles des réacteurs du futur, telles que l'utilisation de liquides ioniques à température ambiante, de fluides supercritiques, de la sonochimie...

Enfin, le GdR PARIS rassemble et anime de nombreuses initiatives dans le domaine des banques de données thermodynamiques relatives aux radioéléments dans les sels fondus, solvants organiques et milieux géologiques.

Pierre Turq, *directeur du GdR*

international Génération IV, pourraient être déployés à partir de 2035, laissant les réacteurs REP à leur seule fonction électrogène.

Bien que de nombreux résultats expérimentaux auront été acquis à l'échéance de la loi sur la fabrication des cibles et combustibles de transmutation et sur les composants d'un ADS dédié à la transmutation de Am, beaucoup reste à faire pour aboutir à une stratégie de transmutation. Les recherches ne pourraient être conduites qu'en étroite coopération internationale en plusieurs décennies.

Axe 2

Les recherches expérimentales pour cet axe ont été conduites dans trois directions : connaissance la plus détaillée possible des colis primaires de déchets à stocker (y compris l'inventaire prévisionnel de ces futurs colis jusqu'en 2020), connaissance de la géologie et de la géochimie d'un site potentiel de stockage et élaboration de concepts de stockage. La démarche adoptée sous la responsabilité de l'Andra dans ces domaines, ainsi que les principaux résultats, sont explicitées dans l'article de F. Jacq (p. 89).

Un important travail d'architecture d'un éventuel stockage dans l'argilite caractérisée à Bure a été fait par l'Andra. Il a permis de définir les colis de stockage des colis primaires de déchets, leur disposition dans des alvéoles tubulaires de stockage (HAVL ou CU) ou dans de grandes chambres (MAVL), ainsi que toute l'infrastructure les desservant. L'emprise d'un stockage pourrait être de quelques km^2. Il s'agit d'une installation d'une ampleur considérable.

Les études de sûreté d'un stockage géologique appellent le calcul d'impacts radiologiques associés à des scénarios de retour de la radioactivité à l'Homme alors situé dans une biosphère du futur. Ces travaux sont résumés dans les articles de B. Bonin (p. 28), de J. Lafuma (p. 34), ainsi que dans celui de P. Toulhoat *et al.* (p. 41).

Axe 3

En 10 ans, le conditionnement industriel des déchets ultimes de retraitement a fait des progrès incontestables au plan de la réduction des volumes des colis primaires de déchets (réduction d'un tiers des déchets solides et d'un facteur 10 de l'activité des effluents liquides).

Au plan qualitatif, les connaissances sur la tenue des matrices de confinement des radionucléides et des conteneurs à diverses agressions ont grandement progressé (voir l'article de S. Gin et I. Ribet, p. 72). Pour les combustibles usés, les recherches ont aussi conduit à mieux comprendre leur comportement en stockage (voir les deux articles de J.-M. Gras *et al.*, p. 18 et p. 78).

L'entreposage des colis de déchets est une opération industriellement maîtrisée, qui peut être envisagée sur un période d'une centaine d'années renouvelable. Il ressort des recherches de l'axe 3 qu'un entreposage de longue durée de surface ou de sub-surface ne peut pas être dans sa conception et dans sa gestion une simple reconduction de la pratique d'entreposage existante. La limite de son exploitation courante semble limitée par la garantie que l'on peut apporter pour la tenue du génie civil. Aussi devrait-on également envisager son renouvellement pour couvrir plusieurs siècles. Une surveillance active de l'entreposage est nécessaire avec une maintenance lourde à échéance du siècle.

Recherches à l'étranger

Pour l'instant, aucun pays n'a ouvert de stockage géologique pour les déchets MAVL et HAVL de l'électronucléaire, bien que plusieurs soient assez avancés dans le processus devant y conduire. Tous les déchets à vie longue de par le monde sont en entreposage. Le seul stockage géologique en exploitation aux États-Unis (WIPP, Carlsbad, NM) est un stockage pour les déchets militaires type MAVL. Cependant, les recherches sur ces sujets sont actives et font l'objet de très nombreuses collaborations internationales et de nombreux programmes de recherche internationaux.

Conclusion

Les recherches conduites sur les axes 1 et 2 de la loi ne sont pas complètes au sens qu'elles ne permettront pas de décider en 2006 de lancer la transmutation ni de construire un stockage à Bure. La loi avait certainement sous-estimé l'ampleur du programme qu'elle lançait. Toutefois, les résultats partiels acquis sont solides et suffisants pour poursuivre, en les focalisant, les recherches. La transmutation n'est pas inaccessible, mais elle nécessite d'engager des moyens importants sur plusieurs décennies, tant au niveau du retraitement des CU que des systèmes de transmutation. Un stockage géologique réversible dans la Callovo-Oxfordien offrirait de nombreuses garanties, mais il faut au préalable continuer les expériences entreprises dans le laboratoire souterrain de Bure et reconnaître un secteur de la couche d'argilite sur une extension compatible avec l'emprise d'un stockage. Cette emprise est fonction des déchets que l'on souhaite stocker et du temps préalable d'entreposage pour les déchets HAVL que l'on peut assumer. Alors les colis de déchets ultimes pourraient aller au stockage dans les meilleurs délais, délais qui seraient assez rapides pour les déchets MAVL et beaucoup plus longs pour les déchets thermiques HAVL. Les recherches conduites dans l'axe 3 montrent qu'un entreposage de longue durée est possible, mais qu'il ne peut être passif.

Références

[1] *Sûreté nucléaire et radioprotection en France en 2003*, Direction générale de la sûreté nucléaire et de la radioprotection (DGSNR), 6 place du Colonel Bourgoin, 75012 Paris, **2003**.

[2] Guillaumont R., *Gestion et perspective de gestion des déchets radioactifs*, Technique de l'Ingénieur, **2002** (BN 3660) et **2003** (BN 3661).

[3] *Gestion des échelles de temps dans l'évaluation de la sûreté en phase de post fermeture*, OCDE-AEN, n° 5148, Édition de l'OCDE, rue André Pascal, 75775 Paris Cedex 16, **2004**.

[4] La plupart des recherches fondamentales concernant la gestion des déchets nucléaires sont présentées dans les Congrès internationaux périodiques Global, Migration, Atalante et les congrès Andra : Global 2003, New Orleans, LA, 16-20 novembre 2003 ; Migration 2003, Geongju, Korea, 22-26 septembre 2003 ; Atalante 2004, Nîmes, 21-24 juin 2004 ; Andra international meeting, Reims, 9-13 décembre 2004.

[5] Rapports des Commissions Castaing (novembre 1982, mars 1983, octobre 1984) et de la Commission Goguel (mai 1987).

[6] Rapports annuels de 1 à 10, Commission nationale d'évaluation, 39-43 quai André Citroën, 75015 Paris, **1994-2003**.

[7] Tinturier B., Debes M., EDF's views and commitments concerning energy sustainability and nuclear energy, *Proceeding*, Global 2003, New Orleans, LA, 16-20 novembre **2003**, p. 513-520.

[8] Le Bars Y., *Pour un inventaire national de référence des déchets radioactifs*, La Documentation française, Paris, **2000**.

Robert Guillaumont*
est membre de la Commission nationale d'évaluation et de l'Académie des sciences.

* 7 rue Édouard Branly, 91120 Palaiseau.
Tél. : 01 60 14 51 73.
Courriel : robert.guillaumont@wanadoo.fr

Les déchets radioactifs en France

Michel Jorda et Xavier Dumont

Résumé Cet article présente les différentes sortes de déchets radioactifs générés en France par les activités industrielles (essentiellement la production d'électricité par voie nucléaire) ou des laboratoires. Leur classification simplifiée est ensuite indiquée ainsi que des ordres de grandeur des quantités dont il faut assurer la gestion.
Mots-clés **Déchets radioactifs, classification, TFA, FA, MA, HAVL.**

Abstract **Radioactive waste handling in France**
The various types of radioactive wastes generated by the industrial activity (primarily the generation of nuclear power) in France are reviewed. A simple classification is also presented, with expected amounts to be handled in the future years.
Keywords **Nuclear waste, classification, LLW, ILW, HLW.**

Définition, origines et ordres de grandeur

Est un déchet, « *tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble, abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* ». Les déchets radioactifs répondent en partie à cette définition très générale. Ils sont en outre radioactifs, ce qui, pour la réglementation française, signifie qu'ils contiennent « *un ou plusieurs radionucléides* dont l'activité ou la concentration ne peut être négligée du point de vue de la radioprotection* » (arrêté du 9/9/1997). En conséquence, une réglementation précise et rigoureuse encadre leur gestion : on n'« *abandonne* » pas un déchet radioactif !

A ce jour, le législateur n'a pas souhaité fixer de critères précis, tels que la nature des nucléides (naturels ou artificiels) à l'origine de la radioactivité ou le niveau de cette radioactivité (seuil), pour distinguer un déchet radioactif d'un déchet « banal ». En conséquence, tout processus industriel susceptible de concentrer la radioactivité naturelle, même si sa finalité n'est pas de produire des matières radioactives (fabrication d'engrais phosphatés, production de terres rares) peut engendrer des déchets radioactifs. A fortiori, les processus destinés à produire ou à « trier » de la matière radioactive vont produire des déchets radioactifs : extraction de l'uranium, fabrication des combustibles nucléaires, traitement des combustibles irradiés. Parallèlement, des activités à caractère industriel, médical ou de recherche, sans rapport avec la production d'énergie mais qui mettent en œuvre, elles aussi, des matières radioactives, engendrent nécessairement des déchets radioactifs.

Environ 85 % du volume des déchets radioactifs produits annuellement ont pour origine la production d'électricité. Les 15 % restants proviennent des industries non nucléaires, des hôpitaux, des universités ou de la recherche, ainsi que de la production et de l'entretien de l'armement nucléaire.

Il est parfois reproché à l'industrie nucléaire la masse des déchets radioactifs engendrés. Il s'agit d'un effet de loupe qui mérite d'être relativisé. Si la production française annuelle est de l'ordre de 50 000 t (toutes espèces confondues, soit 20 à 25 000 m^3), la production des déchets hospitaliers est de l'ordre de 700 000 t, celle des déchets industriels spéciaux de 18 millions de tonnes, celle des déchets ménagers (nos « poubelles ») de 30 millions de tonnes, celle des déchets industriels et banals de 130 millions de tonnes et celle, enfin, des déchets agricoles de 600 millions de tonnes.

Nature des déchets radioactifs

Du point de vue de leur nature physique, les déchets radioactifs peuvent être classés en deux catégories. La première constitue les **déchets nucléaires** à proprement parler, c'est-à-dire les résidus de la fission nucléaire entretenue dans les réacteurs producteurs d'électricité. Ils se composent de *produits de fission* et de *transuraniens** qui, aujourd'hui, restent mélangés. La seconde, les **autres déchets radioactifs**, sont beaucoup plus abondants mais beaucoup moins radioactifs. Il s'agit de matières ou matériaux, souvent banals (gants, chiffons, outils, parties d'installation…), qui ont été contaminés* lors de leur contact avec des radionucléides au cours de l'utilisation qui en a été faite.

Les *produits de fission* résultent de la rupture (fission) du noyau d'uranium 235 (et plutonium 239) et constituent une grande variété de radionucléides, pour la plupart à vie courte (≤ 30 ans) ou très courte. Ils sont à l'origine de la très haute radioactivité des déchets nucléaires mais, en contrepartie, ils auront pratiquement disparu en un millier d'années. Deux représentants types en sont le strontium 90 ($^{90}Sr_{38}$) et le césium 137 ($^{137}Cs_{55}$), de périodes* radioactives respectives de 28,5 et 30,2 ans.

Les *transuraniens* sont des radionucléides plus lourds que l'uranium 238, formés à partir de lui dans le cœur du réacteur,

pendant son fonctionnement, par capture de neutrons. Ce sont donc un certain nombre d'isotopes radioactifs des éléments venant après l'uranium dans la classification de Mendeleïev : neptunium, plutonium, américium, curium. Les isotopes impairs (239, 241) du plutonium sont fissiles, c'est-à-dire susceptibles de subir la réaction de fission, même par des neutrons lents. Pour cette raison, le plutonium n'est pas considéré comme un déchet mais comme une matière noble, capable de produire de l'énergie et méritant à ce titre d'être extraite et valorisée : c'est l'objectif premier du *traitement des combustibles usés* (« *retraitement* », dans le vocabulaire usuel du technicien). En conséquence, les déchets transuraniens sont les différents isotopes du neptunium, de l'américium et du curium, accompagnés des traces de plutonium que le procédé industriel de traitement ne permet pas d'extraire. Certains de ces radionucléides, émetteurs alpha*, sont à longue ou très longue période (à titre d'exemple, celle du plutonium 239 ($^{239}Pu_{94}$) est de 24 000 ans et celle du neptunium 237 ($^{237}Np_{93}$) est de 2,1 millions d'années). Ils sont la cause principale de la radioactivité à long terme des déchets nucléaires (il existe aussi quelques produits de fission à très longue période).

En France, l'essentiel des déchets nucléaires est vitrifié à l'issue du traitement des combustibles irradiés. Ceci sera détaillé par la suite.

Les **autres déchets radioactifs** proviennent de toutes les activités industrielles, en tête desquelles se trouvent les activités relatives au cycle du combustible nucléaire, mais aussi les activités de recherche, de santé ou de défense nationale, qui mettent en œuvre des radionucléides. Selon les caractéristiques de leur radioactivité, ils sont classés en déchets « A » ou « B ». Il existe aussi des déchets à vie très courte (VTC), issus des usages médicaux de la radioactivité, et des déchets de très faible activité (TFA) issus de la « déconstruction » des installations nucléaires. Le chapitre suivant détaille le classement et le sort de ces différents déchets radioactifs.

Classification et gestion à long terme des déchets radioactifs

Que les déchets soient de « vrais » déchets ou des déchets plus « ordinaires » contaminés par des radionucléides, leur sort, du point de vue de leur gestion et des exutoires possibles, dépend en premier lieu des caractéristiques de leur radioactivité :

- la période radioactive des nucléides contenus, déterminant la « vitesse » de décroissance de la radioactivité. Elle permet de définir la durée de la nuisance potentielle du déchet. En pratique, on distingue les déchets **à vie très courte** (période de l'ordre du jour), les déchets **à vie courte** (tous les radionucléides contenus ont une période inférieure à 30 ans) et les déchets **à vie longue** (au moins un radionucléide présent a une période supérieure à 30 ans) ;
- la radioactivité initiale du déchet, c'est-à-dire l'intensité du rayonnement qu'il émet, qui conditionne l'importance des protections à utiliser. On classe les déchets en activités : **très faible** (TFA), **faible** (FA), **moyenne** (MA) ou **haute** (HA). Cette activité initiale a également une influence sur la durée de la nuisance dans la mesure où, à période égale, le retour à une activité du même ordre de grandeur que la radioactivité de la croûte terrestre sera d'autant plus long que l'activité initiale est plus élevée.

Le *tableau I* résume la classification et la situation quant aux perspectives de stockage des différentes catégories de déchets radioactifs. On distingue donc les catégories suivantes :

Les déchets à vie très courte (VTC)

Ils résultent des applications médicales de la radioactivité (diagnostics ou thérapies). Les radionucléides contenus ayant des périodes de l'ordre du jour, leur radioactivité a pratiquement totalement disparu en quelques dizaines de jours. Ces déchets sont donc recueillis et entreposés dans un local adapté pendant cette durée, puis éliminés par les circuits classiques d'élimination des déchets hospitaliers.

Les déchets de très faible (radio)activité (TFA)

Ils ont différentes origines : l'industrie hors nucléaire, telles l'agroalimentaire, la chimie, la métallurgie, dont les procédés de fabrication concentrent la radioactivité naturelle, la réhabilitation de sites pollués dans le passé ou la déconstruction des laboratoires et installations nucléaires. Il s'agit alors de matériaux de type gravats, conditionnés en « big bag » (*figure 1*), ou ferrailles, n'ayant pas été au contact direct des processus nucléaires ni de substances hautement radioactives.

La totalité des déchets de ce type, prenant en compte le parc électronucléaire actuel (sa production et le produit de son démantèlement), représentera à terme un volume de 1 à 2 millions de m^3 (hors déchets miniers).

Un site, situé sur les communes de Morvilliers et La Chaise dans l'Aube, près du centre de stockage des déchets FMA de Soulaines, a été ouvert par l'Andra en juillet 2003. Il est prévu d'y recevoir de l'ordre de 800 000 t de déchets TFA d'ici 2030. Les déchets concernés sont contaminés essentiellement par des nucléides à vie courte, au niveau moyen de l'ordre de 10 Bq/g et par des traces de nucléides à vie longue (à comparer avec la radioactivité naturelle moyenne de la croûte terrestre : 1 à 2 Bq/g et celle du granite : 1 à 4 Bq/g). Ce centre a le statut d'une ICPE (« installation classée pour la protection de l'environnement »).

Ne sont pas concernés par ce centre de stockage les *résidus miniers* (stériles, boues de traitement stabilisées) résultant de l'exploitation des mines d'uranium (toutes fermées aujourd'hui en France). Pour ces résidus, contenant

Tableau I - **Classification des différentes catégories de déchets**.

Durée de vie / Activité	Déchets à vie très courte (VTC) T = qq jours	Déchets à vie courte (VC) T ≤ 30 ans	Déchets à vie longue (VL) T > 30 ans
TFA	gestion par décroissance radioactive	centre de stockage en surface, en exploitation par l'Andra (Morvilliers, Aube)	
FA		centre de stockage en surface, en exploitation par l'Andra (Soulaines, Aube)	filières à l'étude (radifères, graphite)
MA			à l'étude (loi de 1991)
HA		n'existent pas aujourd'hui	

Figure 1 - Gravats de démantèlement (déchets TFA).
© Andra.

notamment de l'uranium et du radium, la réglementation en vigueur prévoit le maintien sur le site de la mine sous la responsabilité de l'exploitant minier, dans des conditions garantissant l'absence d'impact sanitaire. Cela représentait pour la France, à la fin 1998, une vingtaine de sites et de l'ordre de 52 millions de tonnes de matériaux, hors stériles.

Les déchets de faible ou moyenne activité, à vie courte (FA-MA ou FMA), appelés aussi déchets A

Ils représentent aujourd'hui la part la plus importante de la production de déchets radioactifs en France : en moyenne 12 000 à 15 000 m^3/an. Grâce à une meilleure gestion (procédures, tri, compactage, incinération), elle a été réduite de près de la moitié en 15 ans malgré l'augmentation de la production d'électricité d'origine nucléaire.

Ces déchets se présentent sous de multiples formes : filtres, résines de traitement d'eau, outils utilisés par les travailleurs, accessoires de laboratoire, gants... et proviennent principalement de l'industrie nucléaire. Pour une faible part, ils sont issus de laboratoires de recherches, des universités, des hôpitaux et de l'industrie.

Ils sont conditionnés pour former des *colis*, c'est-à-dire rendus solides (s'ils étaient liquides au départ), enrobés dans un matériau (*matrice*) – le plus souvent du ciment, mais quelquefois encore du bitume ou des résines thermodurcissables – et enfermés dans un conteneur en béton ou en acier, constituant ainsi un bloc solide, transportable et peu altérable : le « colis » de déchets radioactifs. Depuis l'arrêt des immersions en 1969, ces colis sont stockés dans des ouvrages en béton sur un centre de stockage de surface : le Centre de la Manche (CSM) de 1969 à 1994 (aujourd'hui rempli et fermé), puis le Centre de l'Aube (CSA), à Soulaines, à partir de 1992. Le principe de sûreté de tels centres consiste à isoler les radionucléides de l'environnement pendant le temps nécessaire (300 ans) à la décroissance de la radioactivité jusqu'à un niveau comparable à celui de la radioactivité naturelle. L'Andra, exploitant depuis la loi de 1991* des centres de stockage de déchets radioactifs, établit les spécifications auxquelles chaque type de colis doit satisfaire pour être admis en stockage. Elle prononce l'agrément d'un type de colis donné après l'examen du dossier technique de sa fabrication et de sa caractérisation que lui transmet le producteur de déchets concerné et après vérification de la mise en œuvre effective des procédés décrits (par des inspections techniques et des audits du système qualité).

La totalité des déchets faiblement ou moyennement radioactifs à vie courte, hors déchets tritiés, prenant en compte les déchets anciens (y compris ceux immergés avant 1969), ceux stockés au CSM (527 000 m^3) et ceux engendrés au quotidien, notamment par l'exploitation puis le démantèlement du parc électronucléaire actuel (hypothèse de calcul : 40 ans d'exploitation), représentera à terme un volume de l'ordre de 1,3 millions de m^3. La capacité nominale du CSA étant de 1 million de m^3, elle excède les besoins engendrés par le parc actuel (compte tenu du CSM). Sur la base de la production annuelle moyenne actuelle (15 000 m^3), ce centre a une durée de vie prévisionnelle de plus de 60 ans, menant donc au-delà de 2050.

Les sources scellées, utilisées dans le domaine industriel ou médical, relèvent également pour la plupart de cette catégorie. Mais compte tenu de leur spécificité (radioactivité concentrée dans un petit volume), elles ne peuvent être stockées au CSA. Elles sont retournées au fabricant après usage et une étude est en cours pour définir des voies de gestion adaptées à leurs nuisances.

Les déchets tritiés

Ils relèvent de la catégorie FMA mais ont la spécificité d'être essentiellement (voire exclusivement) contaminés par un radionucléide particulier : le tritium (isotope lourd de l'hydrogène, $^3H_1$), de période 12,3 ans. La mobilité exceptionnelle de ce nucléide, que ce soit sous forme gazeuse (hydrogène tritié) ou liquide (eau tritiée), rend son confinement difficile, alors que la mesure de sa présence dans l'environnement est aisée, bien en dessous d'ailleurs des concentrations où il présente un danger sanitaire. Le marquage de la nappe phréatique au voisinage du Centre de la Manche à la fin des années 70 a conduit à réduire très fortement l'activité massique en tritium autorisée en stockage FA-MA et, corrélativement, à rendre sévères en la matière les spécifications du Centre de l'Aube.

Ces déchets proviennent essentiellement de la fabrication et de la maintenance de l'armement nucléaire, mais également, pour une petite partie, de l'industrie et de la recherche nucléaire civile. Le volume total à terme est estimé à environ 3 500 m^3. Trois filières possibles pour la gestion à long terme de ces déchets sont envisagées : reconditionnement dans des colis spécifiques puis stockage au CSA, mise en centre d'entreposage de décroissance, puis stockage au centre TFA de Morvilliers ou reconditionnement en vue de la mise en stockage particulier, garantissant par sa structure le confinement du tritium.

Les déchets de faible activité, à vie longue (FAVL)

Cette catégorie recouvre deux réalités distinctes : les déchets dits « radifères » et les déchets dits « graphite ».

Déchets radifères

Ces déchets présentent la particularité d'être essentiellement contaminés par du radium (période du radium 226 : 1 600 ans). Ils ont différentes origines : traitement de minerais pour la production de terres rares (lanthanides) ou d'engrais phosphatés, réhabilitation de sites pollués, démontage et récupération d'objets contenant du radium (notamment les paratonnerres). L'estimation des quantités à prendre en compte est de 100 000 t sur 30 ans,

cette masse pouvant être revue à la hausse si d'anciens sites industriels à réhabiliter devaient être mis à jour. Une étude est en cours dans la perspective d'ouvrir un centre de stockage spécialisé en 2008. Ce centre aura le statut d'une INB (« installation nucléaire de base »).

Déchets graphite

Ces déchets présentent la particularité d'être notamment contaminés par du carbone 14, de période 5 630 ans. Ils proviennent de l'ancienne filière française de réacteurs électronucléaires, dite « graphite-gaz » ou « UNGG », et sont constitués principalement des chemises de graphite entourant les éléments combustibles (*figure 2*) et des empilements de graphite des réacteurs. Les quantités de déchets à prendre en compte sont de 23 000 t conduisant, après conditionnement, à un volume de l'ordre de 100 000 m^3. Une petite part (quelques centaines de tonnes), dont les caractéristiques ne sont pas incompatibles avec les spécifications du Centre de l'Aube, pourrait éventuellement y être stockée. Une étude similaire à celle menée pour les déchets radifères est en cours pour la création d'un centre de stockage commun.

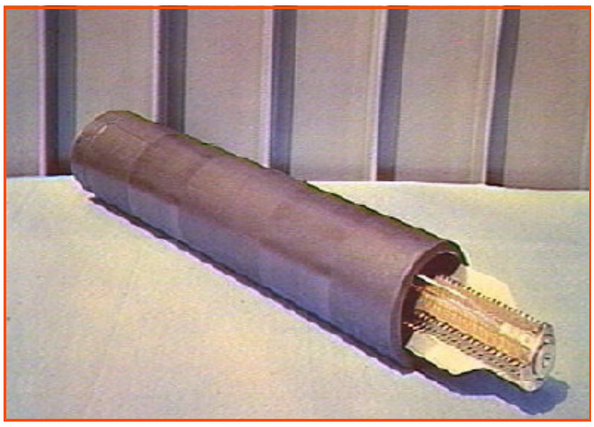


Figure 2 - Chemise de combustible en graphite (déchets FAVL).
© EDF Médiathèque / F. Roux.

Les déchets de moyenne activité, à vie longue (MAVL) ou déchets B

Ce sont des déchets contaminés par des radionucléides et dont la quantité de radionucléides de longue période (transuraniens) est trop importante pour satisfaire les conditions d'admission en stockage de surface comme déchets A. Ils sont produits principalement au cours du traitement des combustibles usés (CU) à La Hague et, dans une moindre mesure, par le CEA, à l'occasion de ses activités de recherche en énergie ou de production d'armes nucléaires. Ces déchets sont entreposés par leurs producteurs (COGEMA et CEA) et relèvent de la loi de 1991*. Les déchets B issus du traitement des CU comprennent notamment les structures métalliques des combustibles (tronçons de gaines en alliage de zirconium, appelées *coques* (*figure 3*), et différentes pièces en acier), et des déchets – métalliques ou non – de maintenance des installations. Ceux-ci sont puissamment compactés et enfermés dans des conteneurs en acier inoxydable pour former les colis *CSD-C* (« colis standard de déchets compactés »), de même géométrie que les colis de déchets vitrifiés (*CSD-V*, voir ci-après). L'entretien des installations

Figure 3 - Débris de gaine de combustible (déchet MAVL).
© AREVA.

produit également les déchets métalliques de grande taille : pompes, vannes…, non compactables, qui sont cimentés et conditionnés dans des colis en béton. Le CEA et la COGEMA ont également produit dans le passé des boues de traitement d'effluents liquides, conditionnées dans du bitume, relevant de cette catégorie de déchets.

La production de déchets B en France est de l'ordre de 530 m^3 par an et la quantité cumulée depuis l'origine du nucléaire jusqu'à l'arrêt des réacteurs en fin de vie et leur démantèlement est évaluée à 56 000 m^3.

Les déchets de haute activité à vie longue (HAVL), dits aussi déchets vitrifiés ou déchets C

Ce sont les déchets nucléaires proprement dits. En France, ces déchets sont vitrifiés à l'issue du traitement des combustibles irradiés, c'est-à-dire que les différents radionucléides, produits de fission et transuraniens, sont transformés en oxydes par calcination puis mélangés à du verre en fusion et coulés (*figure 4*) dans un conteneur en acier inoxydable. Après refroidissement, ils constituent des blocs inaltérables : les *colis standard de déchets vitrifiés (CSD-V)*. Ces objets se présentent sous la forme de cylindre de 43 cm de diamètre et de 1,3 m de hauteur ; leur volume

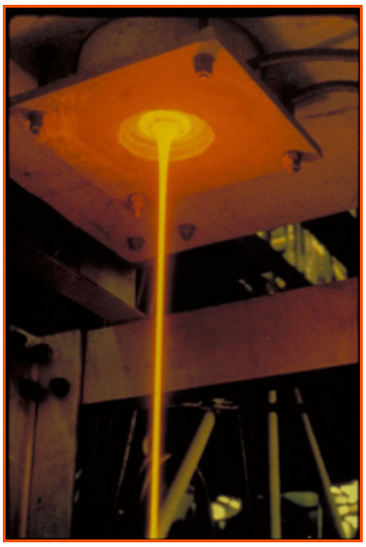


Figure 4 - Produits de fission vitrifiés (déchet HAVL).
© AREVA.

Tableau II - Ordre de grandeur de la radioactivité des différentes catégories de déchets (en GBq/m^3).

GBq/m^3	Activité α	Activité β, γ
TFA	10^{-2}	10^{-2} à qq 10^{-1}
FMA (A)	< 1	1 à 10^2
MAVL (B)	10^3	10^6
HAVL (C)	10^6	10^8

Tableau III - Quantités et flux des différentes catégories de déchets.
nc : non communiqué.
Source : Rapport au Gouvernement de la mission sur la méthodologie d'inventaire du Président de l'Andra, (Le Bars Y., La Documentation française, 2000).
NDLR : Depuis 2000, ces chiffres ont été revus à la baisse par les producteurs de déchets, ce qui explique les valeurs inférieures mentionnées dans l'article de R. Guillaumont (p. 8).

Catégories	Stocks au 31/12/98	Flux annuel (m^3/an)	Volume total après démantèlement (m^3)
TFA résidus miniers	52.10^6 t	0	52.10^6
TFA (hors résidus miniers)	50 000 t	nc	1 à 2.10^6
FMA (A)	625 000 m^3	12 à 15 000	1 300 000 (stockés)
Déchets tritiés FMA (vie courte)	1 500 m^3	nc	3 500
FAVL Graphite	14 000 m^3	0	14 000
FAVL Radifères	nc	nc	> 100 000
MAVL (B)	21 000 m^3 conditionnés 15 000 m^3 à conditionner	530	56 000
HAVL (C)	1 650 m^3 vitrifiés 260 m^3 à conditionner	130	5 000
Combustibles usés (CU)	9 900 t (métal lourd)	100	15 000

externe est de 180 L et ils contiennent environ 160 L de verre pour une masse de 400 kg (voir *figure 1* de l'article de S. Gin et I. Ribet, p. 72). Ces déchets sont entreposés à La Hague (et à Marcoule pour les productions antérieures). Ils relèvent eux aussi, bien sûr, de la loi de 1991.

Il est produit de l'ordre de 130 m^3 de déchets vitrifiés par an à La Hague (usine de la COGEMA, filiale d'AREVA), soit environ 800 conteneurs, et un cumul de 5 000 m^3 est attendu à terme.

Pour une partie toutefois des CU, 300 t sur 1 150 t annuellement déchargés, la décision de retraitement n'est pas prise et pour cette partie, la solution d'attente est l'entreposage en piscine à La Hague. En fonction de l'évolution des conditions économiques et du marché de l'énergie, notamment de la disponibilité dans le futur des ressources énergétiques fossiles et fissiles, ces combustibles seront soit retraités ultérieurement, soit considérés comme des déchets HAVL. A titre indicatif, le *tableau II* donne quelques ordres de grandeurs d'activité initiale des principales catégories de déchets. Le *tableau III* rassemble les quantités et les flux des différentes catégories de déchets radioactifs.

M. Jorda

Michel Jorda
est directeur du Programme « sûreté de la gestion des déchets » à l'IRSN*.

Xavier Dumont
est ingénieur en physique nucléaire à l'AREVA/Framatome Anp**.

* IRSN/DSDRE - Bâtiment Clamart, BP 17, 92262 Fontenay-aux-Roses Cedex.
Tél. : 01 58 35 81 73. Fax : 01 58 35 79 71.
Courriel : michel.jorda@irsn.fr

** AREVA/Framatome Anp, Direction marketing, Tour Areva, 1 place de la Coupole, 92084 Paris La Défense.
Tél. : 01 47 96 09 47. Fax : 01 47 96 39 66.
Courriel : xavier.dumont@framatome-anp.com

X. Dumont

Affiches Nobel 2004

Les affiches illustrées des prix Nobel 2004 de chimie (intitulée « Des protéines sont étiquetées afin d'être découpées en petits morceaux ») et de physique (« Un lien très coloré ») sont disponibles au siège de la SFC.

Réalisées par The Royal Swedish Academy of Sciences, elles ont été traduites, pour la chimie, par Andrée Marquet. Jolies et pédagogiques, ces affiches sont diffusées en France par la Société Française de Chimie, la Société Française de Physique et l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie. Leur format déplié est 82 cm x 58,4 cm.

Si vous souhaitez les recevoir, envoyez une enveloppe format 32,4 x 22,9 cm, libellée à votre adresse et affranchie (1,45 euros en écopli) à l'attention de Marie-Claude Vitorge, SFC, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris.

Prédire le comportement à long terme du combustible usé

Christophe Poinssot, Jean-Marie Gras et Cécile Ferry

Résumé L'option choisie par la France est de traiter les combustibles usés. D'autres pays ont décidé de ne pas le faire. Pour permettre de décider en connaissance de cause du devenir définitif des assemblages combustibles usés qui ne sont ou ne seront pas retraités, un vaste programme de recherche a été entrepris par le CEA et EDF afin de caractériser les modes d'altération et le comportement à long terme des combustibles usés (UO_2 et MOX) en entreposage et en stockage géologique profond.

Mots-clés **Combustible usé, gaine, oxyde, entreposage, stockage.**

Abstract **Material chemistry for waste management: long term behaviour prediction for the spent nuclear fuel**
Although reprocessing is the current and reference industrial scenario for the management of spent nuclear fuel, 1991 Law requires to study other potential option as long-term dry storage and geological disposal. CEA and EDF support a wide research project. This paper aims to present the current state of the knowledge on spent nuclear fuel long-term evolution in both long-term dry storage and geological disposal while presenting the current major scientific issues on which R&D is now focused.

Keywords **Spent nuclear fuel, long-term evolution, dry storage, disposal.**

En France, les produits vitrifiés issus du traitement des combustibles irradiés des réacteurs à eau sous pression constituent l'essentiel des déchets nucléaires HAVL* destinés au stockage profond. Toutefois, l'option « stockage direct » (*i.e.* le stockage des combustibles usés (CU) en l'état) est considérée comme une voie complémentaire, ouverte pour les combustibles dont le retraitement n'est pas programmé et qui seraient susceptibles d'être stockés en l'état après entreposage[(1)]. La réflexion menée sur le CU est particulière, dans la mesure où les colis de combustibles irradiés n'existent pas en tant que tels et où il s'agit d'une matière potentiellement valorisable dont il faut préserver une utilisation future éventuelle grâce à des filières provisoires comme l'entreposage.

D'importantes recherches sur la résistance des combustibles irradiés à l'oxydation et à la corrosion ont été menées depuis plus d'une vingtaine d'années dans les pays ayant choisi le stockage direct comme solution de référence, avec l'entreposage comme étape intermédiaire (Suède, Canada, États-Unis). Très peu présente dans ces recherches jusqu'au milieu des années 90, du fait de la politique du « tout retraitement » qui prévalait alors dans notre pays, la France, au travers d'un vaste programme de recherche engagé par le CEA et EDF, est aujourd'hui un pays moteur dans ce domaine sur le plan international. Élargissant le cadre des options stratégiques envisagées pour la gestion du combustible irradié, la situation française met l'accent d'une part sur le *confinement* des radionucléides* et la *reprise* pour des durées de quelques centaines d'années (entreposage standard ou de longue durée et/ou premières phases réversibles d'un stockage), et d'autre part sur un *relâchement contrôlé des radionucléides* pour des durées multi-millénaires (stockage).

Après une présentation des besoins opérationnels exprimés en France pour l'entreposage et le stockage, on donnera un aperçu des principaux résultats des recherches sur le comportement à long terme du combustible irradié dans ces deux classes de situations.

Demandes opérationnelles Questions à la R & D

L'entreposage

Conçu comme un outil de flexibilité et d'adaptation dans le cycle du combustible nucléaire, l'entreposage n'est pas une solution définitive, par opposition au stockage géologique. Il en découle naturellement des contraintes techniques fortes : le combustible irradié doit pouvoir être repris à la fin de l'entreposage afin d'être traité ou stocké, en fonction des décisions politiques ou industrielles qui seront prises à ce moment.

L'entreposage sous eau est le mode normal d'évacuation des combustibles irradiés à la sortie de réacteur, alors que leur puissance résiduelle est encore élevée ; il ne pose pas de problème majeur sur des durées de plusieurs décennies, malgré une fragilité potentielle des crayons consécutive à leur séjour en réacteur.

L'entreposage à sec, qui s'impose vraisemblablement à long terme, est opérationnel dans les pays ayant choisi de ne pas traiter leurs CU. Dans la perspective d'un entreposage

de longue durée du combustible irradié en attente, il est essentiel d'établir que l'entreposage n'entraîne aucun risque sur le plan de la sûreté et permet, en outre, de récupérer en fin de période des produits aptes à être traités ou envoyés en stockage définitif dans de bonnes conditions. Plusieurs besoins découlent naturellement de cette situation :

Garantir la reprise des combustibles irradiés

– Garantir la reprise des combustibles entreposés implique d'être à même de connaître et de prendre en compte l'évolution des propriétés mécaniques et physiques de l'assemblage combustible (*figure 1*), c'est-à-dire de la gaine entourant le combustible et des matériaux de structure (grilles, tubes-guides, embouts), ainsi que de la matrice UO_2. Cette intégrité mécanique doit être garantie, à tout le moins connue, non seulement en situation normale mais aussi en conditions incidentelles.

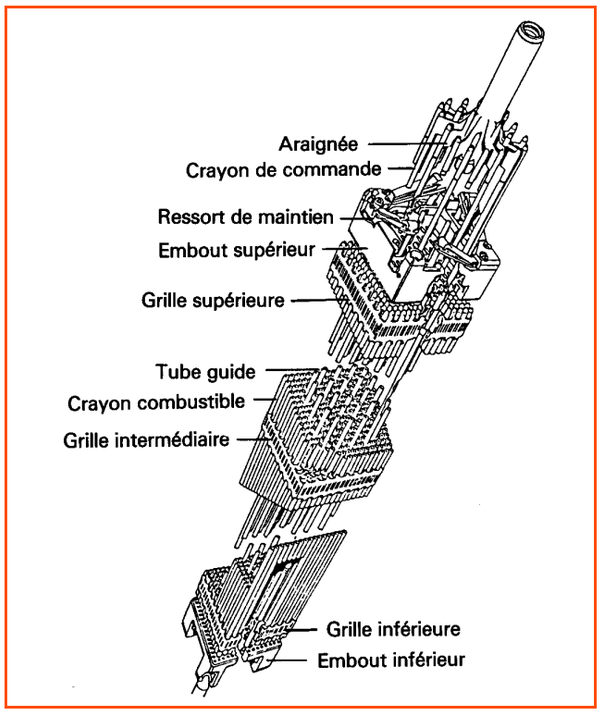


Figure 1 - **Schéma d'un assemblage combustible**.
Chaque assemblage est composé de 264 crayons combustibles de diamètre externe 9,5 mm, tenus entre eux par des grilles solidaires de 24 tubes-guides. Chaque crayon est constitué d'une gaine d'épaisseur 570 µm en alliage de zirconium, dans laquelle sont empilées les pastilles de dioxyde d'uranium UO_2 ou d'oxyde mixte $(U,Pu)O_2$ dans le cas des combustibles MOX. Chaque crayon mesure environ 4 m de long (Cliché Framatome ANP).

– En cas de mise en contact incidentelle ou accidentelle de combustibles avec une atmosphère oxydante, le risque est celui du gonflement de la pastille et de sa désagrégation au cours de l'oxydation de UO_2 en U_3O_8. Les principales questions concernent l'évolution de l'état physique des crayons de combustibles et les conséquences de l'oxydation sur le relâchement des radionucléides.

Garantir la possibilité d'un traitement différé des combustibles après un entreposage de longue durée, ce qui implique de connaître l'impact de l'évolution isotopique d'un combustible dans la durée sur le procédé de traitement.

Garantir la compatibilité avec le stockage géologique

Diverses transformations physico-chimiques du combustible sont attendues au cours du vieillissement en entreposage : évolution de la nature et de la localisation des inventaires en radionucléides, accumulation de dommages d'irradiation dans la matrice, modification de sa surface spécifique… Il importe de savoir comment ces transformations pourront affecter l'altération de la matrice et les mécanismes de relâchement à long terme des radionucléides en conditions de stockage. Certaines de ces transformations sont susceptibles d'affecter les performances du combustible et par conséquent d'interagir sur les concepts de stockage.

Le stockage

Par opposition à l'entreposage, le stockage géologique profond est conçu pour être définitif et assurer un confinement sur des échelles de temps compatibles avec la durée de vie des radionucléides à vie longue. La fonction principale allouée globalement au colis de combustible est par conséquent de maintenir un relâchement en radionucléides qui soit contrôlé et prédictible. Ce relâchement doit être nul pendant les premières centaines ou premiers milliers d'années du stockage (première phase de confinement), puis limité ensuite. Il s'agit donc de connaître et prédire le relâchement des radionucléides à partir d'un colis de combustible irradié, et de garantir l'absence de relâchement durant la première phase d'un stockage en scénario normal.

Le confinement initial n'est pas directement relié aux performances du combustible mais à celles de l'enveloppe du colis, le conteneur, dont la durée de vie est contrôlée principalement par la corrosion. Pour la période suivante, le conteneur ayant perdu son intégrité et l'eau souterraine venant en contact avec le combustible, les performances de ce dernier dépendent principalement de la répartition de l'inventaire dans la pastille et de la cinétique de relâchement de la matrice combustible. Ces questions recouvrent deux volets :
– la caractérisation de la fraction de l'inventaire total qui n'est pas « retenue » par la matrice et se trouve sous forme d'activité dite « labile » lors de l'arrivée de l'eau au contact du combustible ;
– la détermination du mécanisme gouvernant l'altération de la matrice à long terme, sachant que la sûreté du stockage repose surtout sur la stabilité chimique de la matrice elle-même qui contient l'essentiel de l'inventaire en produits de fission et pratiquement la totalité des noyaux lourds.

Enjeux scientifiques

Les besoins exprimés pour l'entreposage (fonction de confinement et de reprise) et pour le stockage (contrôle de la vitesse de relâchement des radionucléides) conduisent, sur le plan scientifique, à distinguer :
– L'évolution du combustible en système fermé : il s'agit de l'évolution *intrinsèque* du combustible irradié en l'absence de tout échange de matière avec le milieu extérieur. Cela correspond à la situation d'évolution normale attendue en entreposage et aux premières phases de vie d'un stockage géologique profond avant la resaturation en eau du site et la corrosion progressive du conteneur qui devrait durer plusieurs milliers d'années.

– L'évolution du combustible en présence d'une phase gazeuse : le combustible évolue au contact d'une atmosphère gazeuse oxydante. Cela peut correspondre à une situation incidentelle en entreposage à sec au cours de laquelle l'emballage des assemblages perdrait son étanchéité, entraînant une oxydation du métal des gaines, voire de l'oxyde combustible proprement dit.
– L'évolution du combustible en présence d'eau : le contact avec l'eau conduit à une lente dissolution du combustible et à un relâchement progressif des radioéléments. Il s'agit de la situation attendue à très long terme en stockage géologique profond, à l'issue de la première phase en « système fermé ».

Évolution du combustible en entreposage

Le combustible irradié est un produit caractérisé par une forte hétérogénéité structurale et une quantité de produits de fission qui varient largement avec les conditions d'irradiation et la nature du combustible. Il s'agit en effet d'un des systèmes physico-chimiques les plus complexes qui soient du fait de la diversité des éléments chimiques qui le composent, des nombreuses hétérogénéités structurales qu'il présente, et surtout de son état hors d'équilibre. Le combustible évoluera sous l'effet conjugué des déséquilibres physiques et chimiques internes issus de sa phase de vie en réacteur (gradients de compositions, contraintes mécaniques…) et des moteurs que constituent la décroissance radioactive et thermique. Cette évolution affecte d'une part la pastille combustible et d'autre part la gaine des crayons combustibles.

Évolution intrinsèque de la pastille combustible

L'évolution intrinsèque à long terme du combustible irradié en conditions de système fermé est un sujet de recherche nouveau et peu exploré jusqu'à ces dernières années, dont l'essor est lié d'une part à l'apparition de combustibles irradiés potentiellement plus réactifs comme les MOX*, d'autre part au renouvellement de la réflexion dans le cadre des études pour l'entreposage et le stockage.

La pastille de combustible irradié évolue essentiellement sous l'effet de la décroissance radioactive des noyaux présents en son sein qui conduit à une accumulation de dégâts d'irradiation, à une modification des inventaires chimiques et à une production significative d'hélium par décroissance α. Il a été montré que l'évolution des inventaires chimiques n'a pas d'impact significatif sur l'état d'oxydation de la pastille combustible. En revanche, la décroissance α entraîne l'accumulation d'une quantité importante d'hélium dans la pastille, surtout pour les combustibles riches en émetteurs α comme les combustibles MOX (*figure 2*). La question posée est celle de l'évolution de ce gaz, produit principalement au sein des grains des pastilles combustibles : reste-t-il emprisonné dans l'oxyde $(U,Pu)O_2$, ou au contraire diffuse-t-il dans les grains pour être progressivement relâché vers les joints de grains puis les volumes libres du crayon ? Ce point est d'autant plus important que l'irradiation α importante dans les pastilles est susceptible d'accroître la mobilité des éléments chimiques par l'apparition d'un mécanisme supplémentaire de diffusion assistée par l'auto-irradiation α. Les résultats parcellaires

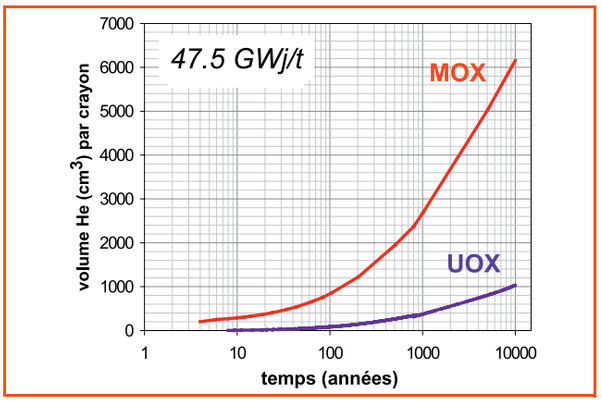


Figure 2 - Évolution en fonction du temps de la quantité d'hélium dans des combustibles UOX et MOX ayant un taux de combustion de 47 GWj/t.

dont on dispose aujourd'hui laissent penser qu'aux échelles de temps de l'entreposage, ce mécanisme ne devrait pas entraîner une diffusion significative de l'hélium ou des éléments lourds. En revanche, il est possible qu'une partie des gaz de fission piégés dans les joints de grains soit progressivement relâchée vers les volumes vides, contribuant ainsi à la pressurisation du crayon.

Enfin, la tenue mécanique de la pastille repose intégralement sur la stabilité mécanique des joints de grains. Or, il s'avère difficile aujourd'hui de démontrer leur tenue à long terme du fait de l'accumulation de bulles de gaz, de dégâts d'irradiation et de précipités solides dans ces zones (*figure 3*). Des recherches sont menées actuellement pour approfondir ce point.

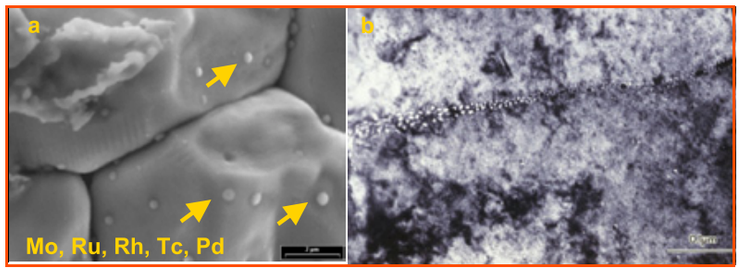


Figure 3 - **(a)** Micrographie d'un joint de grains après irradiation mettant en évidence la présence de précipités solides à cette interface, et **(b)** micrographie en microscopie électronique à transmission montrant la présence de nombreuses microbulles aux joints de grains.

Certains mécanismes élémentaires mis en jeu à long terme dans le combustible irradié sont difficilement accessibles à l'expérience et doivent être abordés par la simulation numérique.

Évolution de la gaine des crayons combustibles

Comme indiqué précédemment, l'entreposage en piscine ne pose pas de problème majeur si les assemblages combustibles sont conservés dans une eau de bonne qualité. Les alliages de zirconium ont une très grande résistance à la corrosion généralisée dans ces conditions. Le seul problème susceptible d'être rencontré provient de leur fragilité potentielle due à leur hydruration en réacteur. En effet, le zircaloy hydruré est un matériau de faible ductilité

à basse température (< 100 °C) ; il présenterait de ce fait un risque de rupture fragile sous l'effet de sollicitations mécaniques particulières (flexion, chocs) lors de la manutention des assemblages ou des crayons.

En entreposage à sec, la température initiale devrait être relativement importante (300 à 400 °C), vu la puissance thermique résiduelle des combustibles. Première barrière, la gaine du combustible est soumise à une contrainte mécanique importante du fait de la pression interne des crayons. Si la température est suffisante par rapport à l'échelle de temps considérée, elle se déforme progressivement et plastiquement par fluage*. A long terme, on ne peut exclure *a priori* un risque de rupture si cette déformation dépasse la résistance du matériau, elle-même susceptible d'évoluer au cours du temps. En particulier, des études sont en cours pour élucider l'influence de l'hydrogène dissous dans la gaine sur l'évolution de sa résistance mécanique, notamment en cas d'orientation préférentielle radiale ou de microfissures (mécanisme de « diffused hydrogen cracking », DHC). Les études en cours visent donc, non seulement à établir des modèles de déformation/rupture à long terme (modèle de fluage, critère de rupture), mais aussi à comprendre et modéliser l'évolution des propriétés mécaniques. En effet, pour des durées pluridécennales, voire séculaires, inaccessibles à l'expérience, il est nécessaire de revenir à une compréhension plus fine des mécanismes de déformation et d'être capable de faire le lien entre les mécanismes opérant à l'échelle microscopique et les modèles opérationnels (macroscopiques).

Malgré l'effort de R & D réalisé et les nombreux résultats acquis, ces études ne permettent pas aujourd'hui de prédire avec certitude l'évolution de la gaine sur des durées séculaires. C'est pourquoi on estime aujourd'hui qu'on ne peut garantir avec certitude la tenue mécanique de la gaine au-delà de quelques dizaines d'années. Au demeurant, il faut s'attendre aussi à ce que la déformation en fluage de la gaine s'accompagne d'une chute de la pression interne du fait de l'augmentation du volume libre, et par conséquent d'un ralentissement, voire d'un arrêt du fluage.

Évolution du combustible en stockage géologique

Contrairement à l'entreposage à sec de longue durée, le stockage géologique profond conduit inévitablement à la rupture progressive des différentes enveloppes du colis (par corrosion essentiellement) et à l'arrivée de l'eau géologique au contact du combustible. Comme on l'a vu précédemment, le combustible évolue, durant une première période de corrosion des enveloppes métalliques, à l'abri de toute altération par les eaux du site, de manière intrinsèque comme en entreposage. Dans une deuxième période, il s'altère en présence d'eau et relâche progressivement autour du colis une partie des radionucléides qu'il contient.

Évolution du combustible avant l'arrivée de l'eau

Après entreposage, le combustible continue d'évoluer de manière intrinsèque sous l'influence de ses déséquilibres internes et des réactions de décroissance radioactive. La principale différence avec l'entreposage réside dans la durée du stockage qui conduit à la production d'une quantité plus importante d'hélium, à une augmentation du relâchement cumulé de cet hélium par diffusion vers les joints de grains et à l'accumulation supplémentaire de dégâts d'irradiation. De même, la déstabilisation mécanique potentielle des joints de grains s'accroît avec le temps. Les joints de grains deviennent donc un chemin préférentiel de transport de l'eau et de relâchement des radionucléides.

Toute cette phase d'évolution, que les études étrangères commencent à considérer au vu des résultats des recherches françaises, détermine l'état du combustible à très long terme, lorsque celui-ci sera susceptible de relâcher son activité. Il est donc important de connaître cet état en termes de localisation des radionucléides et des surfaces accessibles à l'eau, de manière à prédire leur éventuel relâchement ultérieur.

Le relâchement instantané de radionucléides lors de l'arrivée de l'eau

L'eau arrivant au contact du CU solubilise l'ensemble des radionucléides présents dans les vides et sur les surfaces du combustible. Il en résulte un relâchement instantané de radionucléides, constituant la fraction dite « labile ». La quantité de radionucléides ainsi relâchés dépend donc de leur localisation, elle-même fonction de l'évolution intrinsèque préalable (voir paragraphe précédent), en particulier des processus de diffusion et de déstabilisation des joints de grains. Un modèle conservatif a été développé au CEA pour prédire l'évolution au cours du temps de cette fraction labile. On considère ainsi que pour les produits de fission les plus mobiles, environ 15 % de l'inventaire est directement disponible lors de l'arrivée de l'eau à 10 000 ans pour un combustible UO_2 ayant un taux de combustion moyen de 55 GWj/t* (*tableau I*).

Tableau I - Évaluation de la fraction dite labile de quelques radionucléides à vie longue d'intérêt pour un combustible UO_2 irradié à 55 GWj/t : proportion de l'inventaire total à considérer comme directement accessible à l'eau en fonction de la date d'arrivée de l'eau dans le colis ; valeur conservative pour ^{14}C, valeur « best-estimate » pour les autres radionucléides.

Radionucléide	Fraction labile (%)			
	Après irradiation	Durée de vie de l'enveloppe du colis		
		1 000 ans	10 000 ans	100 000 ans
^{14}C	10	13	15	17
^{36}Cl, ^{79}Se, ^{129}I, ^{135}Cs	7	10	12	14

Altération du combustible en stockage et relâchement des radionucléides

UO_2 est relativement stable en milieu géologique profond du fait du caractère réducteur du milieu (solubilité de UO_2 extrêmement faible ~ 10^{-8} mol.L^{-1}). Cependant, la radioactivité résiduelle d'un CU (notamment la radioactivité α prépondérante à long terme) conduit à une radiolyse des molécules d'eau à l'interface combustible/eau (*figure 4*). Les oxydants ainsi produits oxydent la surface du combustible (de U(IV) en U(VI)), ce qui entraîne sa dissolution et le relâchement des radionucléides occlus. La modélisation de ces phénomènes est extrêmement complexe, dans la mesure où les réactions radiolytiques sont nombreuses (plus de 150 dans les modèles couramment utilisés), de cinétiques rapides mais variées, et dépendent largement du milieu environnant. Des études sont en cours pour préciser l'ensemble de ces processus et comprendre la manière dont les matériaux environnants influent sur l'altération du

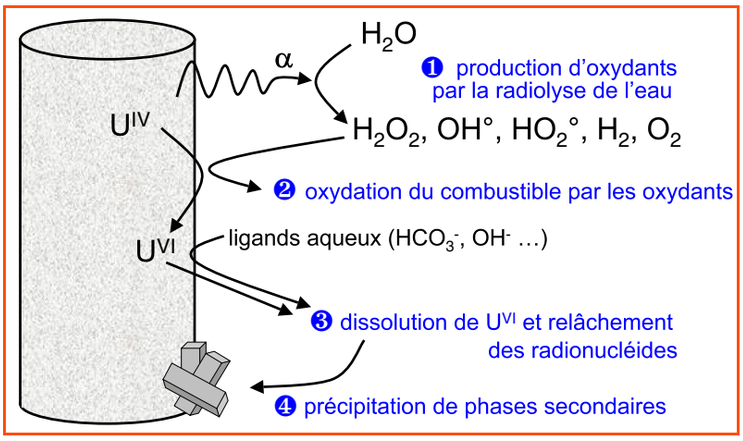


Figure 4 - **Mécanismes génériques d'altération d'un combustible nucléaire usé en présence d'eau**.
(i) radiolyse de l'eau sous l'effet des rayonnements α, β ou γ, (ii) oxydation de la surface du combustible et transformation de U(IV) en U(VI), (iii) dissolution de la couche altérée sous l'effet des espèces aqueuses et relâchement simultané des radionucléides occlus, (iv) précipitation le cas échéant de phases secondaires.

combustible (couplage entre le colis et son environnement). Ainsi, des équipes suédoises ont mis en évidence récemment le rôle majeur que semble jouer l'hydrogène relâché par la corrosion des conteneurs métalliques. Les résultats encore parcellaires disponibles dans la littérature semblent indiquer que la présence d'hydrogène limiterait fortement l'altération du combustible en détruisant les oxydants produits par radiolyse, du moins dans l'eau pure. Ce point reste à confirmer pour des milieux réels plus complexes. En outre, il est probable qu'une partie des éléments relâchés par dissolution du combustible (uranium, actinides mineurs et produits de fission) précipitent près du combustible sous forme de nouveaux minéraux dits secondaires. Si ces derniers sont susceptibles de retenir une partie des radionucléides présents dans le combustible, il est clair qu'ils peuvent aussi contribuer au confinement du stockage.

On voit que la phénoménologie de l'altération du combustible en stockage géologique est complexe. La prédiction de l'évolution à très long terme nécessite de simplifier cette phénoménologie en ne retenant que les réactions prépondérantes et les faits établis. Dans cet esprit, le CEA a développé un modèle « conservatif » (par exemple, il ne prend pas en compte l'effet de l'hydrogène ni la formation des phases secondaires) pour décrire le relâchement des radionucléides par dissolution radiolytique et prédire le taux d'altération du combustible en fonction du temps.

Conclusion

Les mécanismes d'évolution à long terme du combustible nucléaire usé, bien qu'extrêmement complexes du fait de l'hétérogénéité des matériaux après irradiation, sont aujourd'hui clairement identifiés et étudiés, même si certains points de leur évolution restent encore méconnus. Ces résultats sont aujourd'hui rassemblés dans des modèles conservatifs d'évolution à long terme intégrant l'ensemble des incertitudes et des méconnaissances actuelles. Les modèles de relâchement en conditions de stockage sont actuellement utilisés par l'Andra pour réaliser ses calculs de performance et évaluations de sûreté. En parallèle, le CEA continue à développer des recherches pour affiner ses modèles (i) en cherchant à modéliser au mieux la phénoménologie complexe de la dissolution radiolytique et diminuer ainsi les marges retenues, (ii) en prenant mieux en compte le couplage avec l'environnement, notamment l'effet de l'hydrogène et le rôle des phases secondaires. Par ailleurs, la recherche doit se poursuivre sur la compréhension de l'évolution des joints de grains de la pastille combustible, afin de pouvoir caractériser et prédire toute évolution significative de la surface spécifique qui impacte directement le relâchement des radionucléides en stockage.

(1) La politique industrielle actuelle d'EDF se fonde sur le traitement d'une part importante des combustibles irradiés et le monorecyclage dans les combustibles MOX* du plutonium récupéré. Le principe d'égalité des flux de plutonium se traduit par le retraitement de deux tiers des combustibles nucléaires produits annuellement, le reste étant provisoirement entreposé dans l'attente de décisions ultérieures quant à leur devenir définitif (retraitement ou stockage). Les besoins d'entreposage, vraisemblablement sur une longue durée, sont estimés à environ 300 t/an.

C. Poinssot

C. Ferry

J.-M. Gras

Christophe Poinssot[1] est chef du Service d'études du comportement des radionucléides (SECR) au CEA Saclay*.

Jean-Marie Gras est responsable du Programme « Aval du cycle du combustible nucléaire », conseiller scientifique à EDF R & D**.

Cécile Ferry[2] est ingénieur au CEA Saclay*.

* CEA, Direction de l'Énergie nucléaire, Saclay Département de physico-chimie/SECR, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
[1] Tél. : 01 69 08 32 60.
Courriel : christophe.poinssot@cea.fr
[2] Tél. : 01 69 08 83 65.
Courriel : cecile.ferry@cea.fr
** EDF Centre des Renardières, 77818 Moret-sur-Loing Cedex.
Tél. : 01 60 73 68 14.
Courriel : jean-marie.gras@edf.fr

Éléments chimiques à considérer dans l'aval du cycle nucléaire

Robert Guillaumont

Résumé La « chimie » en relation avec l'énergie nucléaire nécessite de connaître le comportement chimique de nombreux éléments et radioéléments naturels ou artificiels en présence de rayonnements ionisants. Leurs compositions isotopiques dépendent des événements qui ont lieu dans les réacteurs électrogènes où des nucléides stables et radioactifs sont générés par des processus nucléaires. La fission des noyaux lourds produit des « produits de fission », isotopes stables ou radioactifs d'éléments de masse moyenne, et des neutrons. Dans les conditions de mise en œuvre d'une fission entretenue, les neutrons conduisent à la production d'isotopes d'actinides et de « produits d'activation », isotopes radioactifs d'éléments variés. On présente ici quelques caractéristiques de leur production. Au total, une quarantaine d'éléments du tableau périodique doivent être considérés.

Mots-clés **Chimie des actinides, produits de fission, produits d'activation, cycle du combustible nucléaire.**

Abstract **Chemical elements to take into account in the back-end of the nuclear fuel cycle**
Chemistry dealing with nuclear energy needs to know the chemical behaviour of many elements and radioelements (natural and artificial) under ionising radiation. Their isotopic composition depends on events which arise in nuclear reactor where stable and radioactive nuclei are produced by nuclear processes. Fission of heavy nuclei gives fission products which are stable or radioactive isotopes of medium mass elements and neutrons. In the conditions prevaling in nuclear reactors, neutrons give isotopes of actinides and activation products, isotopes of various elements. Characteristics of their productions are given. About forty elements are concerned.

Keywords **Chemistry of actinides, fission products, activation products, nuclear fuel cycle.**

La puissance mondiale électronucléaire installée est autour de 360 GWe*. Elle fournit environ 2 500 TWhe/an* (15 % de l'énergie électrique), consomme 50 000 t d'uranium naturel et produit quelques 11 000 t de combustibles usés (CU). Le stock cumulé de CU est de 250 000 t. Pour préparer le combustible nucléaire alimentant les réacteurs, il faut extraire l'uranium de ses minerais ou le plutonium de son minerai artificiel, qui est le combustible irradié ou le CU. Cela nécessite des opérations en milieu très radioactif réalisées dans les usines de retraitement comme celles de La Hague. Toute transformation de la matière radioactive, comme les CU, la fractionne et peut disperser les éléments qu'elle contient. L'environnement peut être marqué. Une partie se retrouve dans les déchets nucléaires. Environ 30 % des CU sont retraités.

On examine ici quelques caractéristiques de la production d'éléments anthropogéniques dans les réacteurs nucléaires. Les définitions des termes utilisés et les notions essentielles de radioactivité sont données dans la référence [1].

Production d'éléments dans un réacteur nucléaire

Réacteur nucléaire

Il existe plusieurs types de réacteurs nucléaires. On considère ici un réacteur REP* comme ceux d'EDF de 900 et 1 300 MWe. Dans un tel réacteur coexistent, au sein d'une cuve étanche :

- du combustible nucléaire sous forme de crayons étanches, constitués de pastilles d'oxyde d'uranium enrichi en ^{235}U placées dans une gaine de zircaloy sous atmosphère d'hélium,
- des structures métalliques réunissant les crayons en assemblages,
- de l'eau sous pression (150 bar) saturée d'hydrogène à pH contrôlé par des tampons chimiques.

Cette vue simpliste est suffisante pour comprendre ce qui suit.

La fission d'un noyau lourd fissile produit des « produits de fission », des neutrons rapides qui sont ralentis par l'eau et des rayons gamma de haute énergie. Les neutrons rapides et thermiques induisent des réactions nucléaires dans le combustible, sur l'eau et ce qu'elle contient, et sur les matériaux de structure et leurs impuretés. Une radioactivité artificielle intense existe dans le cœur du réacteur, au sein de laquelle se développent des processus radiolytiques et chimiques complexes. La température au cœur des pastilles de combustible atteint plus de 1 000 °C et celle à la surface, refroidie par l'eau, est de 300 °C. Les produits de fission et les actinides s'accumulent dans les pastilles de combustible sous ce gradient de température et dans les crayons et les produits d'activation* apparaissent ailleurs. Après un certain temps, la réaction de fission en chaîne ne peut plus être entretenue dans le réacteur et les assemblages sont déchargés. Les produits de corrosion du circuit d'eau sont éliminés en continu.

Les quantités de radionucléides* ou d'isotopes stables produits dépendent du taux de combustion du combustible

(TC), mesuré en unité de quantité d'énergie produite par unité de masse de combustible, par exemple en GWj/t*.

Produits de fission

Les neutrons thermiques fissionnent ^{235}U, ^{239}Pu et ^{241}Pu, et les neutrons rapides fissionnent ^{238}U. Chaque noyau donne instantanément en moyenne deux produits de fission primaires (PFP), deux à trois neutrons d'énergie élevée et des rayons gamma de désexcitation des PFP. Au moins l'un des deux PFP est émetteur bêta moins. Les PFP génèrent donc des chaînes de produits de fission secondaires (PFS). Les uns et les autres sont communément appelés produits de fission (PF). Ils peuvent conduire par décroissance à des isotopes stables. Il peut y avoir émission de neutrons retardés par des isotopes des chaînes qui contribuent à la fission. Au total, l'énergie libérée par la fission est de 200 MeV, dont 190 sont récupérés dans le réacteur. Une partie (10 MeV) est emportée par des neutrinos. Quelques fissions ternaires donnent du tritium. C'est la perte d'énergie des PF, des neutrons et des rayons gamma qui provoque l'augmentation de température du combustible.

Les PFP sont caractérisés par $30 < Z < 66$ et $76 < A < 161$. Ce sont des isotopes d'un tiers des éléments du tableau périodique des périodes 4, 5 et 6 (*figure 1*). En raison de l'asymétrie de fission, la majorité des PFP ont des valeurs de A de l'ordre de 97 et 137. Ils génèrent jusqu'à six PFS. Le nombre total des PFP et PFS est de l'ordre de 500, mais 250 sont couramment détectés et répertoriés. Les périodes* des PF peuvent aller jusqu'à 10^6 ans et plus. Les sections efficaces de fission sont connues, de sorte qu'en principe on peut calculer, pour des conditions données de fluence des neutrons dans les pastilles de combustible et de compositions initiales des combustibles, les quantités produites après un temps donné de fonctionnement. Des codes de calculs sont disponibles. Ils sont recoupés pour certains radionucléides par des mesures directes ou indirectes de rendement.

Pour un combustible donné, on rapporte les quantités produites au taux de combustion TC après un temps donné après la sortie du réacteur du combustible. Ces valeurs sont quasiment proportionnelles au taux de combustion moyen (TCM). Des valeurs indicatives théoriques sont données dans le *tableau I* pour des CU standard dits UOX1* au TCM de 33 GWj/t. Les valeurs réelles qui sont publiées dans divers bilans correspondent à peu près à ces valeurs. Ce sont souvent des moyennes. Actuellement, les CU UOX1 sont les plus nombreux en France. Les PF mentionnés dans le *tableau I* sont ceux dont les périodes et les quantités sont respectivement supérieures à quelques années et quelques dizaines de grammes par tonne. Le classement des PF peut être fait par ordre décroissant d'activité ou de quantités (*tableau I*). Bien entendu, les quantités de PF dépendent des combustibles et des TCM. On peut facilement obtenir les bilans par extrapolation linéaire en fonction du TCM. Les combustibles sont variés et adaptés aux filières de réacteurs. Pour des raisons d'exploitation, la tendance est d'augmenter le TC, ce qui nécessite d'augmenter l'enrichissement initial en ^{235}U. Les CU à venir notamment en France auront des TCM jusqu'à 60 GWj/t. Enfin, les combustibles MOX* sont utilisés dans certains pays. Dans l'avenir, les quantités de PF par tonne de combustible augmenteront. Le *tableau II* donne des indications sur les combustibles UOX2, UOX3 et MOX.

Actinides

Des isotopes de U, Np, Pu, Am et Cm sont produits dans les pastilles de combustible par un jeu compliqué de réactions nucléaires indiquées schématiquement sur la *figure 2*, accompagnées d'émissions alpha*, bêta et gamma des produits des réactions. A ces séquences, se superpose la fission des isotopes fissiles de Pu. Parmi tous les radionucléides formés, certains s'accumulent en raison des valeurs convenables des sections efficaces de capture de neutron et de fission et de leur période.

Les actinides sont caractérisés par $89 < Z < 103$. Ce sont des radioéléments dits aussi éléments 5f en raison du

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	s		d										p					
1	H 1																	He 2
2	Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
6	Cs 55	Ba 56	La* 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
7	Fr 87	Ra 88	Ac** 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	110	111	112	113	114	115	116		

** 5f	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 98	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
* 4f	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71

Figure 1 - **Tableau périodique**.
Encadré rose : limite du domaine des produits de fission ; vert : produits d'activation ; rouge : radioélément artificiel ; bleu : radioélément naturel. Caractère gras : éléments en quantité supérieure à 50 g/t de combustible usé.

Tableau I - Quantités supérieures à 50 g de produits de fission présents dans 1,13 t de combustible usé UOX1 enrichi à 3,5 % en ^{235}U et « brûlé » à 33 GWj/t à deux époques après la sortie de réacteur, 4 et 300 ans (encore dans sa gaine à cette époque). Quantités calculées en gramme (source EDF).

[a] La composition isotopique n'est pas celle de l'élément naturel.
[b] y compris des isotopes non mentionnés.
Activité bêta totale : environ 2 10^4 TBq.
Classement par activité : ^{137}Cs > ^{134}Cs > ^{144}Ce + ^{144}Pr > ^{90}Sr + ^{90}Y > ^{106}Ru.

4 ans					300 ans		
Élément[a]		Radionucléide			Élément	Radionucléide	
	Quantité calculée	Nombre de masse	Période, T	Quantité	Quantité approchée	Nombre de masse	Quantité
H		3	12,3 a	0,06			
Se	54	79	6,3 10^4 a	5	5	79	5
Kr	357	85	10,7 a	20	340		
Rb	353				375		
Sr	883	90	28,5 a	489	385		
Y	461				460		
Zr	3 595	93	1,5 10^6 a	714	3 590	93	710
Mo	3 335				3 330		
Tc		99	2,1 10^6 a	823		99	820
Ru	2 157	106	1 a	10	2 150		
Rh	487				450		
Pd	1 245	107	6,5 10^6 a	200	1 465	107	200
Ag	76				76		
Te	472				470		
I	209	129	1,6 10^7 a	170	210	129	170
Xe	4 310				4 310		
Cs	2 642	134	2,06 a	28,6	1 271		
		135	3 10^6 a	353		135	350
		137	30,17 a	1 170			
Ba	1 565				2 300		
La	1 206				1 200		
Ce	2 339	144	284 j	19	2 315		
Pr	1 109				1 100		
Nd	4 006				4 000		
Pm		147	2,62 a	170			
Sm	794	151	93 a	16	890		
Eu	130	154	8,5 a	18	150		
		155	4,9a	11			
Gd	76				100		
Total[b]	34 226			3 931			

remplissage progressif de la sous-couche électronique 5f de leurs atomes (voir *figure 1* et le chapitre « Tableau périodique »).

On dispose de codes pour calculer les quantités d'actinides produites pour des conditions données. Les données du *tableau II* concernent le combustible UOX1. Comme pour les PF, les classements par ordre d'importance décroissante de l'activité ou des quantités d'actinides sont différents (la séquence est ^{241}Pu > ^{238}Pu > ^{244}Cm > ^{241}Am). Les remarques précédentes concernant la signification des valeurs de quantités de PF sont aussi valables pour les actinides. Toutefois, les quantités produites ne sont pas proportionnelles au TCM.

En se référant aux quantités mises en jeu dans les CU, on appelle U et Pu actinides majeurs et les autres actinides sont appelés actinides mineurs.

Produits d'activation

Les structures métalliques des assemblages contiennent des impuretés qui sont activables aux neutrons par réactions

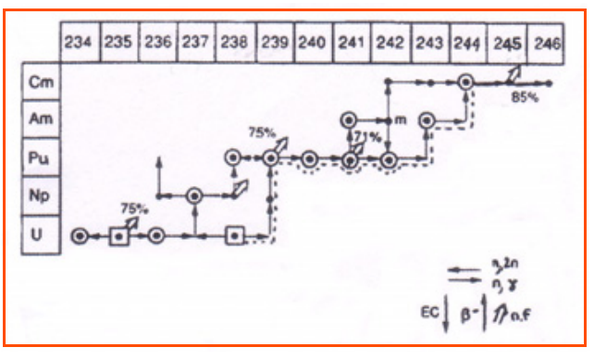


Figure 2 - Voies simplifiées de production des actinides dans un combustible « brûlé » à 33 GWj/t selon les processus nucléaires indiqués.
(n,2n) : réaction 1 neutron, 2 neutrons ; (n,γ) : capture radiative ; EC : capture électronique ; β^- : émission bêta moins ; (n,f) : fission par neutron.
Les émissions alpha ne sont pas indiquées ; il s'agit de ^{236}Pu donnant ^{232}U, ^{242}Cm donnant ^{238}Pu et ^{244}Cm donnant ^{240}Pu.
La voie principale de production est doublée par des pointillés. Carrés : radionucléides initialement présents. Ronds : radionucléides cumulables.

Tableau II - Quantités d'actinides présents 4 ou 5 ans après déchargement du réacteur, par tonne de métal lourd initial (U et Pu ou dans 1,13 t de combustible UOX).
Il s'agit des combustibles UOX1 enrichi à 3,5 % en ^{235}U (35 kg de ^{235}U et 965 kg de ^{238}U) et « brûlé » à 33 GWj/t, UOX2 enrichi à 3,7 % en ^{235}U et « brûlé » à 45 GWj/t, UOX3 enrichi à 4,7 % en ^{235}U et « brûlé » à 60 GWj/t, MOX (U appauvri à 8,3 % de Pu civil), « brûlé » à 45 GWj/t et de combustible RNR (U appauvri à 19,5 % en Pu civil) et « brûlé » à 140 GWj/t. Quantités calculées en kilogramme (source EDF).
(a) AM : actinides mineurs (Np, Cm et Am).

Radioélément	Radionucléide (Période en années)	Quantités après 4 ans	Quantités après 5 ans			
		UOX1	UOX2	UOX3	MOX	MOX-RNR
U	234 (2,45 10^5)	négligeable	0,203	0,182	0,155	0,484
	235 (7,08 10^8)	10,296	6,686	5,840	1,163	0,522
	236 (2,34 10^7)	4,225	4,97	6,076	0,251	0,333
	238 (4,49 10^9)	940,430	929,100	909,800	888,800	662,800
Total U		955,160		921,9		664,150
Pu	238 (87,7)	0,163	0,337	0,508	2,516	5,605
	239 (24 119)	5,722	5,903	6,414	21,200	87,340
	240 (6 569)	2,217	2,761	3,220	18,220	54,170
	241 (14,4)	1,135	1,385	1,773	8,019	8,491
	242 (3,70 10^5)	0,490	0,882	1,196	7,527	21,380
Total Pu		9,731	11,270	13,115	21,236	176,986
Np	237 (2,14 10^6)	0,416	0,611	0,867	0,167	0,405
Am	241 (432,2)	0,272	0,426	0,348	3,418	5,131
	242m (152)	négligeable	négligeable	0,001	0,031	0,199
	243 (7 380)	0,091	0,247	0,328	1,912	5,212
Cm	243 (28,5)	négligeable	négligeable	0,001	0,011	0,028
	244 (18,1)	0,023	0,079	0,159	0,812	1,963
	245(8 500)	0,001	0,005	0,015	0,106	0,96
Total AM[a]		0,803	1,40	1,72	6,50	13,00

nucléaires (n, gamma). Les activités des principaux produits d'activation (PA) produites par les assemblages de combustibles UOX1 sont connues. Les plus fréquents sont ^{55}Fe (T = 27 a), ^{60}Co (5,27 a), ^{14}C (5 730 a), ^{59}Ni (7,5 10^3 a), ^{63}Ni (96 a) et ^{93}Zr (1,5 10^6 a). Ramenées à la tonne de combustible, ces activités sont respectivement de l'ordre de 900 Ci, 4 000 Ci, 4 Ci, 500 Ci puis 0,1 Ci pour 300 kg de métal.

Bilan général

D'une façon globale, on peut dire que dans les CU UOX1 les proportions des éléments sont de 95,5 % pour U, 1 % pour Pu, 0,1 % pour les actinides mineurs et 3,5 % pour les PF. La radioactivité du combustible passe de 0,001 à environ 20 10^3 TBq par tonne (environ 0,6 Ci par cm^3). La transformation de U et Pu en 35 kg de PF par tonne de combustible conduit à une perte de masse de 0,003 %. Le déchargement annuel d'un REP de 900 MWe donne 23 t de U, 240 kg de Pu, 18 kg d'actinides mineurs et 800 kg de PF. La puissance thermique dégagée par les CU est largement supérieure au kW. Elle décroît d'abord avec une période de 30 ans, puis beaucoup plus lentement après.

Place des radionucléides dans le tableau périodique

Tableau périodique

On distingue les radionucléides à vie courte et à vie longue. Cette distinction vient de la classification des déchets radioactifs, la coupure étant à 30 ans.

Le tableau périodique de la *figure 1* est un tableau de radiochimiste qui montre notamment la place des lanthanides et des actinides, éléments importants dans le contexte du nucléaire. Une description précise des actinides nécessite de remplacer le concept de sous-couche 5f par les sous-couches $5f_{5/2}$ à 6 électrons et $5f_{7/2}$ à 8 électrons. Le premier électron 5f apparaît avec Pa, le troisième membre de la série des actinides, alors qu'il apparaît normalement dans Ce pour les lanthanides. Les énergies des orbitales 5f et 6d sont très proches pour les premiers actinides, ce qui est différent du cas des lanthanides. Aussi les propriétés chimiques des éléments des deux séries ne sont vraiment semblables qu'au-delà de Am et Eu. Les éléments Th, Pa et U sont souvent plus proches du point de vue chimique des éléments 5d, Hf, Ta et W, que des lanthanides.

Degré d'oxydation des éléments formés dans les réacteurs

Les degrés d'oxydation des éléments dans la transformation de la matière non radioactive sont bien connus. Pour les éléments produits à la suite de phénomènes nucléaires, ce n'est pas toujours le cas. Ils dépendent de la nature du milieu où ils naissent (métal, oxyde, solution), de la température, du processus qui les produit (émissions alpha, bêta et gamma, fission) et de la dose* de rayonnement. Les PFP ou les entités de recul suite à une désintégration sont des atomes très épluchés qui récupèrent, en se les partageant, les électrons de leurs parents pour devenir des ions ou des atomes. Les phénomènes redox classiques n'entrent en jeu que lorsque la radioactivité diminue.

Les degrés d'oxydation des actinides en solution et à l'état solide sont nombreux, notamment pour les premiers éléments de la série : U (3 à 6, stable 6), Np (4 à 7, stable 5) Pu (3 à 7, stable 4) Am (3 à 6, stable 3) Cm (3 et 4, stable 3), et on connaît des degrés exotiques, par exemple dans les sels fondus. Leur chimie est très riche. Leur comportement à l'état de trace, voire à l'échelle des indicateurs (10^{-10} M), accessible grâce à leur radioactivité, peut être différent de celui qu'ils ont en quantité macroscopique. Cela est aussi vrai pour tout élément.

Conclusion

Dans la chimie qui touche au nucléaire (combustibles frais ou usés, retraitement des combustibles, déchets radioactifs), on retrouve tout ou partie des radionucléides évoqués ici. Cela dépend du sort des CU. S'ils sont mis directement aux déchets, tous les radionucléides produits dans les crayons (et les assemblages) y sont. Le retraitement des CU pour en extraire les éléments dits valorisables, parce qu'ils contiennent encore de la matière fissile, répartit les radionucléides dans plusieurs catégories de colis de déchets et en rejette de faibles quantités sous forme d'effluents gazeux ou liquides. Tous les déchets dits HAVL* posent le problème du retour à la biosphère des radionucléides survivant à une époque donnée, très lointaine si tout se passe comme on peut le prévoir pour l'évolution d'un stockage de ces déchets en formation géologique profonde. Ce retour est conditionné *in fine* par les multiples réactions chimiques des éléments concernés. C'est pourquoi il convient de bien connaître leur chimie. Tous les autres nombreux déchets radioactifs, à vie courte ou renfermant des traces de radionucléides à vie longue, issus des multiples activités mettant en œuvre la radioactivité, y compris la maintenance des réacteurs nucléaires, posent des problèmes analogues avec plus ou moins d'acuité.

Note

Ce texte a été publié par Elsevier et l'Académie des sciences (*Comptes rendus Chimie de l'Académie des sciences*, **2004**, *vol. 7*, *n° 12*, p. 1129). Nous remercions Elsevier de nous avoir autorisé à le reproduire dans le cadre de ce numéro spécial.

[1] Adloff J.-P., Guillaumont R., *Fundamentals of Radiochemistry*, CRC Press, Boca Raton, **1993**.

Robert Guillaumont*
est membre de la Commission nationale d'évaluation et de l'Académie des sciences.

* 7 rue Édouard Branly, 91120 Palaiseau.
Tél. : 01 60 14 51 73.
Courriel : robert.guillaumont@wanadoo.fr

Aspects scientifiques de la sûreté des déchets radioactifs

Bernard Bonin

Résumé Le but d'une installation de gestion des déchets radioactifs est d'assurer la protection de l'Homme. On montre comment cet objectif de sûreté nucléaire est pris en compte dans l'établissement du cahier des charges des installations, en particulier au moyen du concept multibarrières. Des éléments sur ce qu'est une évaluation de sûreté sont donnés, dont le concept de scénarios d'évolution normale ou altérée ; des exemples de recherches nécessaires à ces évaluations, en particulier au moyen de laboratoires souterrains, sont cités.

Mots-clés **Sûreté nucléaire, concept d'entreposage, concept de stockage.**

Abstract **Science for safety in nuclear waste handling**
A facility for disposing of nuclear waste has the objective of protecting mankind. It is shown how nuclear safety is taken into account in the definition of the facilities, particularly through the use of the multi-barriers concept. Elements on safety assessment are provided, with emphasis on the scenario (normal or altered) approach; examples of research programs required by these assessment tasks, particularly by means of underground laboratories are given.

Keywords **Nuclear safety, storage concept, underground disposal concept.**

Quels que soient les modes de gestion des déchets radioactifs, quels que soient les progrès réalisés dans leur mode de conditionnement, dans la réduction de leur volume et de leur radiotoxicité, il restera toujours des déchets ultimes.

Après une période d'entreposage (temporaire), il est probable que les déchets radioactifs à vie longue iront en stockage profond (définitif). Les deux options entreposage et stockage, complémentaires plutôt qu'antagonistes, présentent pour l'Homme et l'environnement des risques de nature différente. Le texte qui suit essaye de décortiquer la démarche de sûreté élaborée pour les installations d'entreposage et de stockage, et de mettre en évidence le rôle de la science dans cette démarche.

Le but premier de la gestion des déchets est la protection de l'Homme. Cette protection a un sens précis, puisqu'elle peut être transcrite quantitativement en termes de dose* radioactive. Celle-ci exprime le dommage causé à l'individu par l'exposition à la radioactivité, et fait l'objet d'un règlement, qui limite la dose reçue par le public du fait des activités humaines à un millisievert* par an (plus précisément, 5 mSv sur 5 ans). A titre de comparaison, la dose moyenne reçue par un individu du fait de la radioactivité naturelle est de 2,4 mSv par an, avec une forte variabilité temporelle et géographique. La nocivité de la radioactivité aux niveaux de dose mentionnés ici n'est pas avérée scientifiquement, ce qui n'empêche pas l'autorité de sûreté de demander aux exploitants nucléaires de respecter non seulement la limite ci-dessus, mais aussi le principe ALARA (« As Low As Reasonably Achievable », le mot « reasonably » laissant la place au bon sens pour tenir compte des contraintes économiques et sociales).

Entreposer d'abord

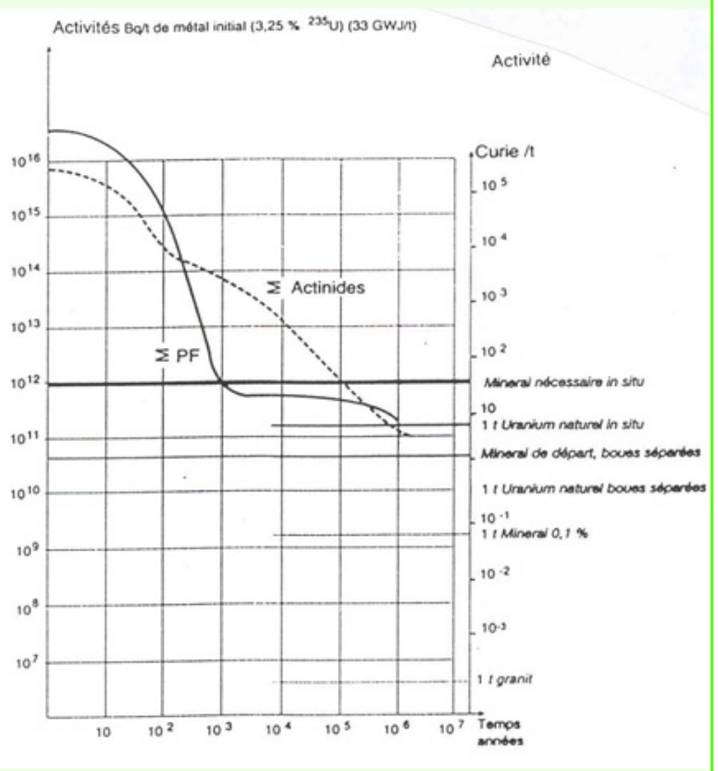
Un entreposage de déchets radioactifs ressemble à bien d'autres entrepôts de matières ou d'objets industriels. Les déchets sont conditionnés sous forme de colis destinés à en assurer le confinement et en permettre la manutention. Ces colis (actuellement des blocs de verre de 400 kg pour les déchets HAVL* issus du retraitement) ou les combustibles usés (CU) eux-mêmes sont les objets qu'il s'agit d'entreposer. Les colis contiennent une grande variété de radionucléides*, principalement les produits de fission (issus de la fission) et les actinides (issus des captures neutroniques sur les noyaux lourds), tous noyaux instables dont les durées de vie vont de quelques années à plusieurs milliards d'années. Les radionucléides à vie courte relâchent leur radioactivité en peu de temps, et sont donc responsables du caractère irradiant des déchets et de l'échauffement des colis. Les radionucléides à vie longue, quant à eux, sont de moins en moins dangereux à mesure que leur période* est plus longue, mais leur présence dans les déchets oblige tout de même à prendre des précautions à très long terme.

Une période d'entreposage du CU est de toute façon nécessaire avant retraitement pour laisser le temps aux radionucléides à vie courte de décroître, rendre le combustible moins irradiant et en permettre le retraitement. Une autre période d'entreposage est également nécessaire après le retraitement pour laisser décroître la puissance thermique des colis de verre. L'entreposage de colis de verre ou de CU se pratique déjà sans problème majeur et les ingénieurs ne sont guère dépaysés par la durée de vie envisagée pour l'installation (quelques dizaines d'années).

Les échelles de temps pour l'entreposage et le stockage

Pour les déchets radioactifs, elles sont dictées par le rythme de décroissance des radionucléides qu'ils contiennent.

Au début de la vie du déchet, la radioactivité est principalement due aux produits de fission (PF) (^{90}Sr, ^{90}Y, ^{137}Cs). La puissance thermique dégagée par les déchets HAVL* décroît d'un facteur 2 en 50 ans. C'est cette échelle de temps qui détermine la durée typique d'un entreposage. Les PF à vie courte ayant décru après cette période, ce sont les actinides (Pu, Th, Ra, Np, Cm, Am) qui prennent le relais, avec une contribution non négligeable des PF à vie longue (^{135}Cs, ^{129}I, ^{99}Tc). La radioactivité du déchet retombe au même niveau que celle de l'uranium qui lui a donné naissance au bout d'une centaine de milliers d'années. C'est cette dernière échelle qui dimensionne la durée pendant laquelle un stockage doit remplir son office.



Activité des radionucléides contenus dans le combustible usé.
On a supposé ici une tonne d'uranium initial, enrichi à 3,25 %, et sortant du réacteur après avoir fourni 33 GWj*.

En situation normale, et si l'on excepte la très faible dose reçue par les professionnels travaillant dans l'installation, un entreposage n'a aucun impact radiologique sur l'environnement puisqu'il est conçu pour confiner totalement les déchets qu'il contient. C'est bien ce qu'indique le retour d'expérience actuel. Cependant, bien que l'entreposage des déchets nucléaires n'ait pas donné lieu en Occident à des accidents importants, ceci ne signifie pas qu'il ne présente aucun risque pour l'environnement. Les entreposages sont faits pour garantir la reprise ultérieure des colis de déchets, et sont donc facilement accessibles. Leur position en surface ou en subsurface impose une surveillance de manière à éviter intrusions humaines et actes de malveillance. De plus, les installations existantes ne sont pas passivement sûres. Toutes demandent une intervention pour leur maintenance, ce qui les rend fragiles vis-à-vis d'évènements comme l'abandon ou le défaut de maintenance. Résultat : les scénarios où tout ne se passe pas normalement dans l'entreposage donnent un impact sur l'Homme et l'environnement. Ces scénarios dits altérés ont jusqu'ici fait l'objet d'études au cas par cas, spécifiques à chaque installation. Ils sont caractérisés à la fois par une faible probabilité d'occurrence et par des conséquences radiologiques plutôt graves. Les conséquences de ces scénarios sont importantes parce que l'entreposage n'a pas de barrière géologique pour « jouer arrière », c'est-à-dire ralentir et diluer l'arrivée des radionucléides dans la biosphère. C'est pourquoi il reste souhaitable de limiter autant que possible la durée de l'entreposage : qui peut garantir que les structures sociales seront stables sur les échelles de temps requises pour un entreposage de très longue durée ?

D'un autre côté, il faut souligner que l'entreposage de très longue durée (quelques centaines d'années) offrirait une grande souplesse de gestion, permettant notamment de prendre le temps des bonnes décisions, d'attendre le développement des systèmes nucléaires de 4^{e} génération et enfin de bénéficier pleinement des effets de la décroissance radioactive.

Entreposage vs stockage

L'option de l'entreposage

On entrepose *temporairement* les colis dans des conditions raisonnables de sûreté, avec l'idée de les récupérer plus tard pour les évacuer définitivement.

Le principal argument des tenants de l'entreposage de longue durée est de laisser aux générations futures la possibilité de gérer les déchets mieux que nous ne savons le faire actuellement.

L'option du stockage

Après la phase d'entreposage, il faudra bien stocker, au moins pour certaines catégories de déchets. L'idée est de se débarrasser définitivement des déchets.

Le principal argument est de ne pas laisser aux générations futures les déchets dont nous sommes responsables (on notera l'apparente contradiction avec la philosophie de l'entreposage).

Il s'agit donc de deux options philosophiques qui conduisent à des choix techniques différents. On s'en doutait un peu : la science ne gouverne pas seule les grands choix technologiques !

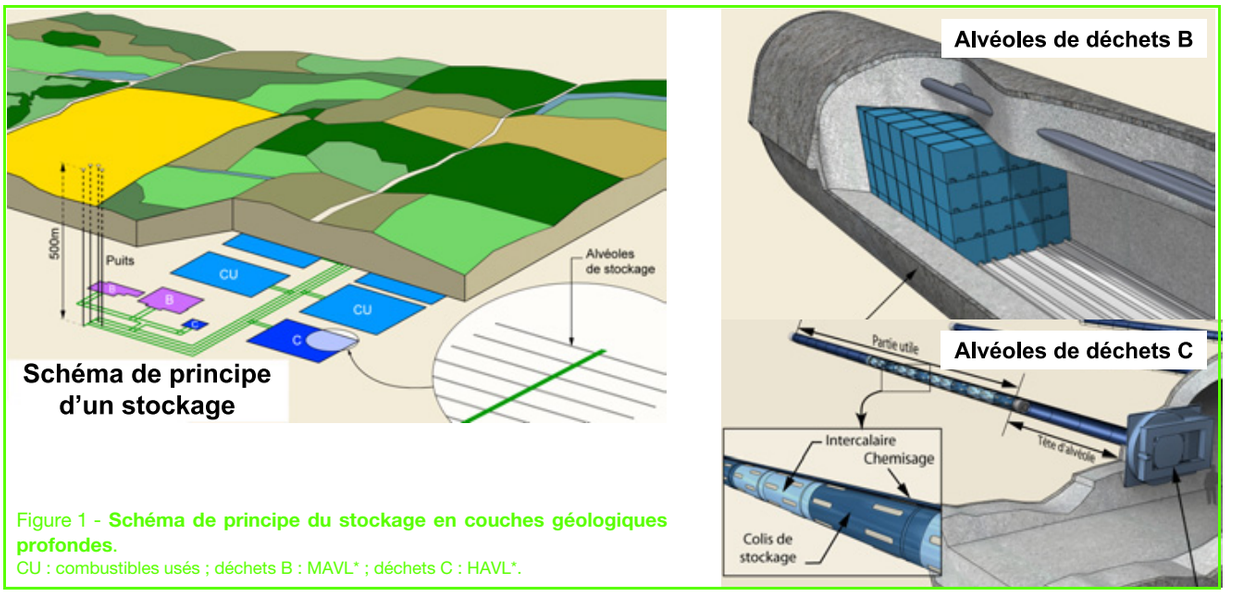


Figure 1 - **Schéma de principe du stockage en couches géologiques profondes.**
CU : combustibles usés ; déchets B : MAVL* ; déchets C : HAVL*.

Stocker ensuite
A quoi ressemblerait un stockage - Le concept multibarrière

L'idée du stockage est simple : ce dernier doit confiner les déchets suffisamment longtemps pour que la décroissance radioactive puisse faire son œuvre. Pour assurer ce confinement, on envisage d'interposer une série de barrières entre le déchet et la biosphère : matrice de confinement (verre, béton), surconteneur métallique entourant le colis, puis barrière ouvragée, et enfin barrière géologique (constituée par la roche hôte). Un stockage doit viser les cinq objectifs suivants :
- éloigner le plus possible les déchets de l'Homme,
- retarder la migration des radioéléments,
- assurer un environnement favorable à la durabilité des conteneurs,
- assurer une dilution maximale aux exutoires potentiels,
- protéger des accidents naturels.

Par ses dimensions (kilométriques) et sa profondeur (quelques centaines de mètres), un stockage profond de déchets radioactifs ressemble à une mine (voir *figure 1*) et pose d'ailleurs des problèmes très similaires pour son creusement, sa ventilation et la manutention des objets en puits ou en galerie.

Cependant, à la différence d'une mine, un stockage se singularise avant tout par la durée de la mission qui lui est assignée, au moins 100 000 ans, ce qui diffère de tous les autres objets faits de main d'homme. Nous ne disposons pas de retour d'expérience sur ce type d'installation ! Autre différence avec l'entreposage : de par son principe, un stockage en évolution normale relâchera de la radioactivité, même si cette quantité est infime et si cet événement est très éloigné dans le temps. Vu les échelles de temps en jeu, ce relâchement ne peut que se *calculer*… Le recours à la modélisation prédictive est donc obligatoire.

L'évolution probable du stockage est décrite dans le scénario « normal » : au début de leur histoire, disons dans les mille premières années, les colis de haute activité vont échauffer la roche avoisinante, jusqu'à lui faire atteindre une température de l'ordre d'une centaine de degrés. La roche refroidira ensuite lentement, au rythme de la décroissance radioactive des déchets. Dans le même temps, les barrières d'argile* vont se gorger d'eau : à quelques centaines de mètres de profondeur, les roches sont saturées d'eau car elles sont en général sous la nappe phréatique[1]. C'est aussi pendant ce millénaire que les ouvrages souterrains vont se tasser, ouvrant éventuellement des fissures dans la roche située à proximité. Ce tassement, joint à la corrosion des surconteneurs métalliques, rendra difficile – mais pas nécessairement impossible – la récupération des colis.

Beaucoup plus tard (au moins 10 000 ans, et peut-être bien plus), les verres et l'oxyde d'uranium auront commencé à se dissoudre dans l'eau. Cette dissolution par l'eau souterraine entraînera une dispersion des rares radionucléides relâchés, qui entameront alors une lente migration à travers les roches du sous-sol. L'eau souterraine percolera à travers les pores et fissures de la roche hôte, avant de parvenir dans une nappe aquifère[2] où sa migration horizontale aboutira finalement à une rivière[3] (*figure 2*).

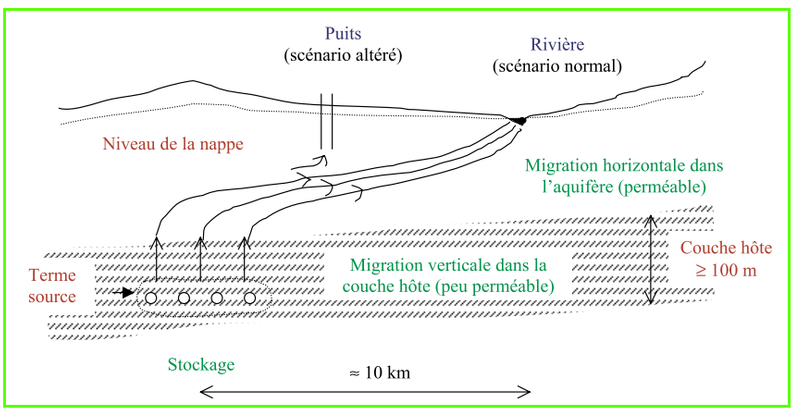


Figure 2 - **Le voyage des radionucléides vers l'exutoire.**

Une roche hôte très imperméable ralentira beaucoup la migration. Un aquifère « lent » et un exutoire éloigné devraient rallonger encore le temps de trajet. On a pu montrer que dans des formations géologiques peu perméables, il peut s'écouler des millions d'années avant un éventuel retour des eaux vers leur exutoire de surface. Ce sont quelques malheureux radionucléides éreintés qui devraient alors refaire surface, leur activité diminuée par la décroissance radioactive. En bon anglais, « delay means decay » ! Au terme de son évolution, un stockage profond aura bien un certain impact radiologique sur l'environ-nement, puisque la quantité de radionucléides qui rejoindront la biosphère n'est pas nulle. Mais les études menées jusqu'ici suggèrent qu'une barrière ouvragée bien conçue, combinée à une barrière géologique bien choisie, retardera tellement le retour des radionucléides vers la biosphère que les relâchements devraient être minimes, comparés aux flux de radioactivité naturelle.

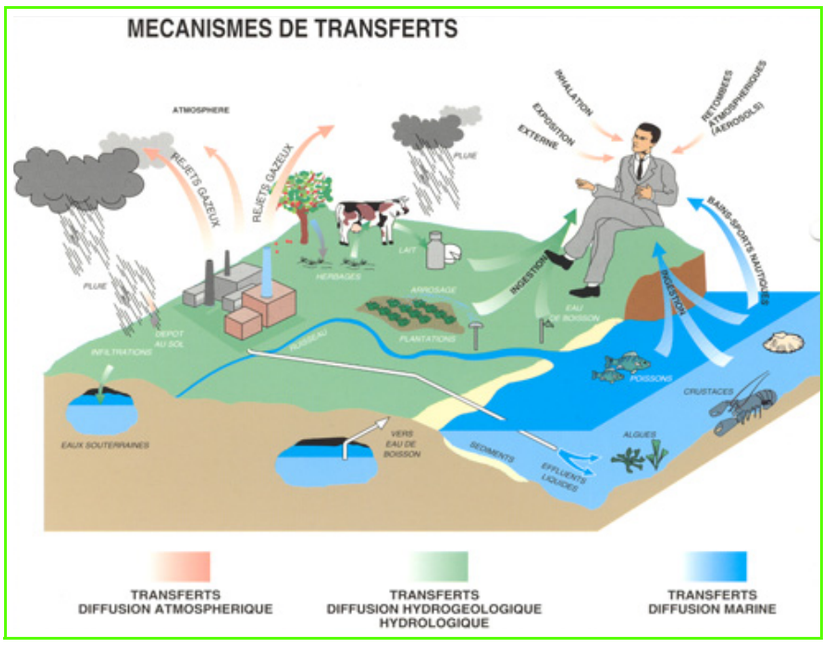


Figure 3 - Les voies de transfert de la radioactivité dans l'environnement. Un modèle à compartiments simplifié © CEA.

Un volcan, un séisme majeur, une érosion imprévue ou un changement climatique important pourraient-ils bouleverser ces prédictions plutôt rassurantes ? Les géologues pensent être en mesure de répondre : ces catastrophes n'arrivent pas n'importe quand, ni n'importe où. Aucun volcan nouveau ne naîtra en France pendant les prochains 100 000 ans, à condition d'éviter le Puy-de-Dôme, les Alpes et les Pyrénées. En revanche, des séismes forts sont attendus pendant la vie du stockage. Mais leurs conséquences devraient être assez limitées, entre autres parce que le mouvement sismique est plus faible en profondeur qu'en surface. D'ailleurs, si on prend soin d'éviter les zones sismiques bien connues et de placer le stockage assez loin des failles actives, il est extrêmement probable qu'aucune nouvelle faille ne viendra traverser l'installation pendant sa durée de vie. Certes, les grands séismes bouleversent le relief, mais les plaines ne se transforment pas en montagnes en des temps aussi courts que 100 000 ans[4] ! Quant à l'érosion, elle est potentiellement capable de mettre à nu le stockage avant que la décroissance radioactive ait fait son œuvre, mais il semble possible de la prévoir et d'en minimiser les risques en choisissant des sites en plaine. Enfin, des glaciations ne manqueront pas de se produire[5]. Certes, la calotte glaciaire ne devrait pas descendre jusqu'à la latitude de la France, mais la glaciation pourrait affecter de façon difficilement prévisible le régime de circulation des eaux souterraines.

Pour prévoir l'impact à long terme du stockage, il faut aussi modéliser la biosphère. Pour cela, on utilise en général des modèles divisant la biosphère en compartiments entre lesquels les polluants transitent selon des lois simples, le plus souvent linéaires, avec des coefficients de transfert déterminés empiriquement. Mais la biosphère réelle évoluera sans doute rapidement au regard des temps géologiques, et cette évolution ne se laisse pas aisément prévoir. Pour cette raison, l'impact dosimétrique calculé *via* cette modélisation doit être pris avec précaution et pour ce qu'il est, c'est-à-dire un critère conventionnel parmi d'autres, pour juger l'impact d'un stockage.

L'expérience de validation globale de tous ces calculs prédictifs est impossible car les échelles de temps mises en jeu par le stockage sont inaccessibles à l'expérimentation directe. On est donc obligé de recourir à une validation des modèles « par morceaux », destinée surtout à vérifier qu'on a compris les principaux phénomènes en jeu, le fonctionnement des différents éléments du stockage, et à se convaincre qu'on peut faire des prédictions fiables sur le comportement à long terme du système (voir *figure 3*). D'autres raisons incitent aussi à rester modestes : le milieu naturel est fort complexe, variable et hétérogène, ce sera donc un défi majeur de nourrir les codes avec des données d'entrée pertinentes.

Il existe actuellement une dizaine de laboratoires souterrains dans le monde dédiés à l'étude des stockages profonds (voir *tableau I*). L'activité qui y est menée vise à valider les prédictions des modélisateurs sur l'impact d'un stockage. L'image qui se dégage de ces études en laboratoire souterrain ou sur des analogues naturels d'un stockage profond se précise au fil du temps. Citons quelques résultats marquants :

- Les formations salines, argileuses et, dans une moindre mesure, granitiques, semblent convenir comme roches hôtes pour un stockage profond.
- Les réactions chimiques entre ces roches, l'eau et les éventuels polluants qu'elle transporte contribuent à ralentir notablement la migration de nombreux radionucléides et sont à peu près comprises.
- Le voyage de l'eau à travers ces formations rocheuses peu perméables est lui aussi compris dans ses grandes lignes.
- L'étude des traceurs naturels permet de reconstituer l'histoire de ce voyage lors des époques géologiques passées et de montrer que les migrations dans une roche hôte bien choisie peuvent être très lentes (voir *figure 4*).

Tableau I - **Les laboratoires souterrains dédiés à l'étude des stockages profonds dans le monde**.
(*) : opérationnel depuis 1999.

Pays	Site	Roche	Organisme
États-Unis	Yucca Mountain (Nevada)	Tuf	DOE
	WIPP* (Nouveau Mexique)	Sel	DOE
Canada	URL (Manitoba)	Granite	AECL
Japon	Kamaishi	Granite	JNC
	Tono	Granite	JNC
Allemagne	Asse	Sel	GSF
	Gorleben	Sel	DBE
	Konrad	Argile calcaire	BFS
Belgique	Mol	Argile	SCK/CEN et ONDRAF/NIRAS
Finlande	Olkiluoto	Tonalite	POSIVA
France	Bure	Argile	ANDRA
	Tournemire	Argile	IRSN
Grande-Bretagne	Sellafield	Volcanique	NIREX
Suède	Stripa	Granite	SKB
	Äspö	Granite	SKB
Suisse	Grimsel	Granite	CEDRA
	Mont Terri	Argile	NAGRA

Ces études en laboratoire souterrain ont aussi soulevé quelques questions, dont certaines restent encore ouvertes : pour ne citer qu'un exemple, l'influence d'éventuelles fractures du milieu argileux sur l'efficacité de la barrière géologique n'est pas encore connu avec précision.

Ces questions ouvertes ne semblent pas de nature à remettre en question la confiance des spécialistes dans la robustesse d'un stockage profond, mais elles justifient la poursuite de recherches en laboratoire souterrain ou sur des analogues naturels des stockages comme le gisement d'Oklo.

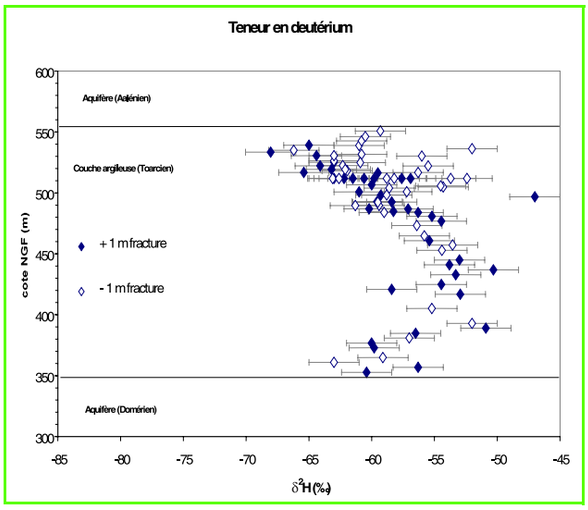


Figure 4 - **Étude d'un traceur naturel à la station expérimentale de Tournemire.**
L'analyse de la teneur en deutérium des eaux interstitielles du site de Tournemire permet de montrer que la migration des eaux à travers la couche argileuse est très lente, puisque la composition initiale de l'eau est partiellement préservée au cœur de la couche malgré l'âge très reculé de sa formation (180 millions d'années). Le profil de concentration en deutérium a été mesuré ici le long d'un forage vertical. Le profil est régulier pour les points situés loin des fractures (points colorés) et plus irrégulier à proximité des fractures (points blancs), ce qui suggère que les fractures ont joué un rôle dans la circulation du traceur. Ce type de recherche aide à mieux appréhender l'efficacité à long terme de la barrière géologique.
(Source : Y. Moreau Le Golvan, IRSN).

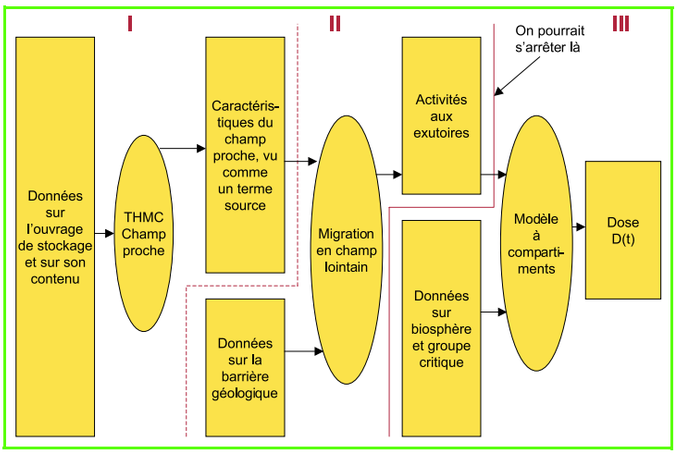


Figure 5 - **A quoi pourrait ressembler l'évaluation d'impact d'un stockage profond : panorama général**.
Pour prévoir l'impact d'un stockage profond, il faudra agencer les modèles décrivant l'état et l'évolution de ses différents composants. En champ proche (près du stockage), de forts gradients imbriquent et couplent les uns aux autres les phénomènes thermiques, hydrauliques, mécaniques et chimiques (THMC). La modélisation (difficile) de ces phénomènes devrait aboutir à décrire le champ proche comme un terme source de caractéristiques connues (forme géométrique, type de concentration en radionucléides aux frontières du terme source, durée d'activité…) (phase I du schéma). Une fois le terme source défini, une deuxième étape de modélisation pourrait consister à décrire la migration des radionucléides en champ lointain à travers la barrière géologique. Pour cette étape, la grosse difficulté viendra de la connaissance du milieu souterrain, avec ses hétérogénéités. Au terme de cette étape, on devrait pouvoir évaluer le débit d'activité aux exutoires en fonction du temps pour chaque radionucléide. La comparaison avec le débit d'activité naturel devra montrer le faible impact du stockage (phase II). Une dernière étape de modélisation, décrivant le transfert des radionucléides à travers les différents compartiments de la biosphère, doit permettre de calculer un impact dosimétrique (phase III).

L'impact radiologique d'un stockage profond typique a été évalué à l'occasion de plusieurs exercices internationaux, dont les deux plus récents sont EVEREST pour un stockage de déchets B et C, et SPA pour un stockage de CU. Le résultat ? Quel que soit le milieu géologique étudié (sel, granite ou argile), si le stockage évolue selon le scénario « normal » décrit plus haut, l'impact est nul pendant les premiers 10 000 ans et se chiffre ensuite en millionièmes de sievert par an pour les populations les plus exposées, soit environ mille fois moins que l'exposition à la radioactivité naturelle (voir *figure 6*).

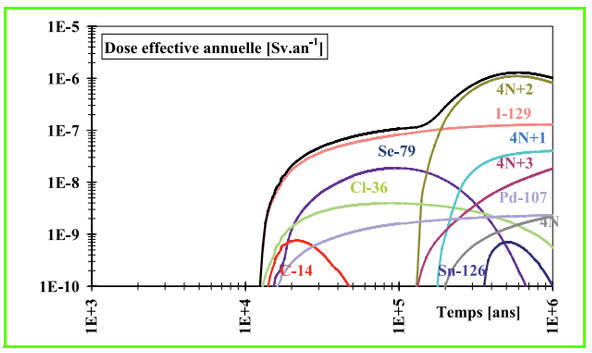


Figure 6 - **Impact dosimétrique d'un stockage profond de combustibles usés en milieu granitique** (résultats de l'exercice international SPA).
Dans ce cas particulier, l'impact est nul dans les 10 000 premières années après la fermeture du stockage. Après cette date, c'est l'iode 129, très mobile, qui arrive le premier à l'exutoire et qui contribue le plus à la dose. Après plusieurs centaines de milliers d'années, les noyaux lourds (^{226}Ra, ^{230}Th) issus des chaînes de désintégration 4N (chaîne du ^{232}Th), 4N+1 (chaîne du ^{241}Am et du ^{237}Np), 4N+2 (chaîne du ^{238}U) et 4N+3 (chaîne du ^{235}U) prennent le relais. Il faut remarquer que l'impact maximal de ce scénario « normal » ne concerne qu'une population réduite et ne dépasse jamais le microsievert par an, soit moins du millième de la dose annuelle due à la radioactivité naturelle. (Source : P. Beaudoin, IRSN).

Par contre, on peut imaginer des scénarios « altérés », tel celui d'un puits creusé à proximité du stockage. Ceux-ci donnent un impact plus fort et moins tardif, mais très localisé.

Grâce à l'efficacité et à la redondance des barrières qui le composent, l'impact d'un stockage profond évoluant normalement devrait rester à la fois minime, local et différé. En revanche, les scénarios altérés peuvent avoir des impacts plus lourds. Ils sont par nature imprévisibles, surtout ceux qui sont associés à une intrusion humaine.

Conclusion

Pour toutes les raisons invoquées plus haut, je crois que la sûreté d'un stockage ne se *démontrera* pas. Le rôle de la science devra à mon sens être un peu plus modeste : construire la confiance, par un faisceau concordant d'indications montrant que tous les avatars susceptibles d'affecter le stockage ont été prévus jusque dans leurs conséquences… Bref, que ce dernier est d'une conception robuste et maîtrisée.

La maîtrise des risques n'est pas que technique et scientifique car elle a une forte composante sociétale. La démarche de construction de la confiance ne doit pas s'arrêter une fois acquise la conviction des experts. Il faut ensuite passer de l'incertitude scientifique à la négociation du risque. La gestion des déchets nucléaires appelle des décisions politiques prises démocratiquement, c'est-à-dire avec l'avis de citoyens dont la logique intellectuelle est différente de celle des scientifiques. La désaffection croissante des jeunes pour les sciences creuse encore un peu plus le fossé. Scientifiques et citoyens ont beaucoup à se dire !

Approches de sûreté : probabilistes ou déterministes ?

L'évaluation de sûreté d'un entreposage ou d'un stockage fait intervenir des phénomènes incertains par nature, comme par exemple un séisme ou une intrusion humaine. Deux grandes approches permettent de traiter ces phénomènes aléatoires :
- L'*approche probabiliste* consiste à déterminer tous les FEPS (Faits, Évènements et Probabilités) susceptibles d'affecter une installation, et à en tirer l'arborescence de ses destins possibles. A chaque branche de l'arbre est associée une probabilité.
- L'*approche déterministe* consiste à identifier les scénarios les plus pénalisants et à évaluer les conséquences de ces seuls scénarios.

L'approche déterministe, privilégiée en France, est plus simple à mettre en œuvre. L'approche probabiliste est plus satisfaisante intellectuellement, mais peut rapidement déboucher sur des complications inextricables. Dans les deux cas, la difficulté est qu'on n'est jamais sûr d'être exhaustif dans la liste des scénarios ou embranchements possibles. L'avis d'expert est ici irremplaçable.

Notes

(1) La seule exception est le site américain de Yucca Mountain. Situé en plein désert, le stockage est placé au-dessus du niveau actuel de la nappe phréatique.

(2) Les aquifères sont des couches poreuses et perméables du sous-sol, dans lesquelles l'eau souterraine s'infiltre et circule.

(3) La description du scénario « normal » faite ici correspond plutôt à un stockage dans une formation granitique ou argileuse (c'est sur ces deux milieux que se concentrent actuellement les travaux de recherche français). Le stockage géologique dans des formations salines, pratiqué aux États-Unis (au WIPP) et envisagé en Allemagne, représente un cas à part dans la mesure où on ne peut guère décrire le sel comme un milieu poreux saturé en eau et où les mécanismes de migration des radionucléides sont assez différents de ceux qui sont à l'œuvre dans le granite ou l'argile.

(4) Les montagnes les plus récentes d'Europe sont les Pyrénées. Elles sont vieilles de 40 millions d'années.

(5) La prochaine glaciation est prévue dans 10 000 ans environ.

Pour en savoir plus

- *Les déchets nucléaires, un dossier scientifique*, R. Turlay (ed), EDP Sciences, **1997**.
- *The scientific and regulatory basis for the geological disposal of radioactive waste*, D. Savage (ed), Wiley, **1995**.

Bernard Bonin
est directeur scientifique adjoint à la Direction de l'Énergie Nucléaire (DEN) du CEA*.

* CEA-DEN, Centre d'étude nucléaire de Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01 69 08 16 75.
Courriel : bernard.bonin@cea.fr

Les effets de l'irradiation sur la santé et la radioprotection

Jacques Lafuma

Résumé L'historique des bases radiobiologiques de la radioprotection est retracé depuis le début du développement de l'énergie nucléaire dans les années 50. L'accent est mis sur les irradiations dues à l'incorporation de radionucléides et aux études de radiotoxicologie. Cette discipline scientifique a été fondée par des toxicologues chimistes qui ont rendu compatibles les deux disciplines, aidés par le Curie qui avait la masse dans ses deux dimensions. Les problèmes spécifiques posés par la radioprotection des radionucléides sont analysés. Avec l'apparition du becquerel, la masse disparaît et on ne sait plus aujourd'hui combiner des limites radiologiques et des limites chimiques, ce qui est nécessaire pour les études sur le stockage des déchets radioactifs. Enfin, l'avenir de la radiotoxicologie et de ses relations avec la toxicologie chimique est suggéré.

Mots-clés **Rayonnements ionisants, toxicologie, radiotoxicologie, cancers, radioprotection.**

Abstract **Health effects of irradiation and radioprotection**
The radiobiological basis of radioprotection from the beginning of the development of nuclear energy in the 50s are recalled. The emphasis is placed on the irradiations from ingested radionuclides and on radiotoxicology. This scientific discipline was founded by chemists-toxicologists who mixed the two fields, helped by the use of the « Curie », a unit in the definition of which the mass enters. The specifics of radioprotection are analyzed. With the use of the « becquerel » in the definition of which the mass disappears, one does not know anymore how to combine radiological and chemical limits, as remains necessary for the question of nuclear waste. The future of radiotoxicology and its relation with chemical toxicology is also alluded to.

Keywords **Ionizing radiation, toxicology, radiotoxicology, cancer, radioprotection.**

L'objectif des fondateurs de la radioprotection a été d'élaborer pour les rayonnements ionisants un système de protection comparable à celui qui existait pour les toxiques chimiques. Mais ils ont dû tenir compte de ce que l'irradiation pouvait être provoquée soit par des sources situées à l'extérieur de l'organisme, soit par des sources incorporées avec les radionucléides* inhalés ou ingérés. Dans les deux cas, c'est l'énergie déposée dans les tissus qui sera responsable des effets toxiques et le risque ne dépendra que de la dose* aux organes. Il faudra donc fixer des limites de dose pour garantir la santé des travailleurs et des populations. Si la source est externe, la limite sera exprimée en unités de dose*, alors que pour les radionucléides, dispersés dans l'air ou dans l'eau, les limites seront des concentrations qui traduiront les doses. Comme en toxicologie chimique, les limites seront tirées de données épidémiologiques et expérimentales En épidémiologie, on va se heurter, comme en toxicologie chimique, au problème redoutable de la reconstitution du passé dosimétrique des individus qui est une des bases de la relation dose-effet.

Historique des recherches sur les relations dose-effet

C'est peu après la découverte des rayons X que les premières lésions cutanées, dues à de fortes doses délivrées à fort débit, furent observées. Certaines d'entre elles évoluèrent de façon chronique et se cancérisèrent. De tels effets, ainsi que les premières leucémies radio-induites, furent observés entre les deux guerres mondiales chez les médecins radiologistes. Les radiothérapeutes précisèrent alors pour les différents organes de l'Homme les doses maximales qu'ils pouvaient supporter sans lésions. Pour étudier les relations entre les doses et leurs effets selon les modalités de leur administration, quelques expérimentations animales furent lancées. Mais c'est avec les bombardements d'Hiroshima puis de Nagasaki, et surtout avec le développement de l'industrie nucléaire que la radiopathologie prit son essor.

De nombreuses enquêtes épidémiologiques furent entreprises chez les survivants des deux bombardements japonais et chez des malades traités autrefois par radiothérapie. Elles avaient pour objectif l'établissement de la relation entre les doses et l'induction des effets tardifs, principalement des cancers. La détermination des doses a demandé de nombreuses études. Si l'engin au plutonium de Nagasaki a été reproduit, celui d'Hiroshima à l'uranium 235 ne l'a jamais été et l'incertitude sur les doses, notamment neutroniques, n'est pas négligeable. Pour les malades, il a fallu retrouver les anciens dispositifs d'irradiation et les modalités des traitements. Là encore, il existe une forte incertitude sur les doses. Enfin, l'accident de Tchernobyl a apporté des données nouvelles, notamment sur les cancers de la thyroïde des enfants. Mais là encore, il existe une incertitude sur les données dosimétriques.

L'observation des cancers est précise, mais la difficulté est d'en quantifier l'excès, ce qui ne peut être réalisé qu'en comparant avec une population de témoins aussi proches

Radioprotection

Nécessité et origine des normes de radioprotection

Si la recherche sur l'interaction entre rayonnements ionisants et matière vivante est un sujet scientifique actif et passionnant, elle ne permet pas aujourd'hui de mettre en avant des certitudes quant aux dommages produits par un niveau d'irradiation donné sur un organe donné. Cette situation est particulièrement prévalente dans le cas des irradiations faibles (la situation rencontrée par le public), dont les effets sont qualifiés de « stochastiques ».

Cependant, il a bien fallu que des normes d'irradiation admissible soient adoptées, pour apporter les meilleures garanties possibles quant à l'innocuité des installations ou des pratiques nucléaires. Les travaux correspondants sont conduits en particulier par la Commission Internationale de Protection Radiologique (CIPR) créée en 1928, qui travaille surtout par l'analyse *a posteriori* des accidents survenus. Depuis la dernière guerre, elle considère les suites sanitaires des explosions d'Hiroshima et Nagasaki et depuis 1986, celles de l'accident de la centrale de Tchernobyl.

Le travail des experts de la CIPR, s'il ne doit pas complètement être qualifié de scientifique, car il s'impose l'élaboration de normes (ou de recommandations) qui souvent ne peuvent reposer que sur des hypothèses, est d'importance majeure par ses conséquences, qui façonnent l'interface entre les activités nucléaires et le public. Le docteur Jacques Lafuma, qui a participé à la CIPR dans la période si critique ouverte en radioprotection par les explosions nucléaires, rappelle dans son article l'origine de certaines recommandations dont les justifications sont souvent oubliées.

Radiations naturelles et artificielles en France

- Irradiation moyenne annuelle totale : 3,53 mSv/an.

- Répartition moyenne selon les sources (en mSv/an).

Retombées atmosphériques d'essais	Eaux et aliments	Rayons cosmiques	Rayonnement des sols	Exposition médicale	Radon
0,03	0,2	0,4	0,5	1,1	1,3

- La recommandation de la CIPR, reprise par la Directive 96/29/Euratom du 13 mai 1996, est qu'une nouvelle installation nucléaire n'apporte pas, pour le public, une dose supplémentaire supérieure à 1 mSv/an par habitant [1].

Paul Rigny, 16 mars 2005

[1] D.J. Gambini, R. Granier, *Manuel pratique de radioprotection*, Tech. & Doc., Paris, **1997**.

que possible, d'où une autre cause d'incertitude. Les relations dose-effet chez l'Homme ne seront donc jamais précises.

Pour les améliorer, de nombreuses études expérimentales furent entreprises dans de nombreuses espèces animales. On fit varier les doses totales, leur débit et leur fractionnement. Pour simuler les doses au Japon, on utilisa des expositions neutroniques flash et d'autres plus chroniques. Les résultats montrèrent qu'à énergie absorbée équivalente, les particules (neutrons, alpha…) étaient plus cancérigènes que les photons (X ou gammas). De toutes ces expériences, on tira de nombreuses relations dose-effet, plus précises que celles observées chez l'Homme. Malheureusement, elles n'ont jamais pu résoudre le problème de l'existence ou de la non-existence d'un seuil, qui est le problème de base de la radioprotection pour l'énergie nucléaire.

A ces recherches sur l'animal se sont associées des recherches fondamentales sur la cellule et ses constituants. On espérait comprendre les mécanismes intervenant dans l'induction des cancers et régler ainsi le problème de l'origine de la relation dose-effet : le point zéro ou un seuil. Pour des raisons de sécurité, les responsables de la radioprotection avaient émis l'hypothèse qu'un seul photon traversant une unique cellule suffisait pour induire un cancer. Cette hypothèse n'a toujours pas été vérifiée et les recherches modernes montrent que les phénomènes sont beaucoup plus complexes qu'on ne le pensait il y a plusieurs décennies. Il est vraisemblable que de nombreuses cellules appartenant aux différentes populations cellulaires des tissus sont impliquées dans la genèse des cancers, ce qui est en faveur de l'existence d'un seuil. Cette approche est soutenue par des expérimentations animales récentes. Chez tous les mammifères, les différents organes sont constitués d'un tissu, le stroma, composé de la matrice extracellulaire avec les cellules de support et sur lequel vivent les cellules épithéliales fonctionnelles. La *figure 1* montre l'architecture d'un tissu dans lequel les cellules épithéliales assurent une fonction et reposent sur la membrane basale les mettant en relation avec le stroma qui leur sert de support. C'est par exemple le cas du poumon, des reins ou des glandes mammaires. Ce sont ces cellules épithéliales qui deviendront cancéreuses. On sait aujourd'hui séparer dans les glandes mammaires des rates, les cellules épithéliales des différentes populations cellulaires qui forment le stroma. Elles sont maintenues en survie, le stroma dans l'animal et les cellules fonctionnelles dans un milieu de culture. Deux lots d'animaux ont été utilisés, l'un sans traitement et l'autre traité avec un cancérigène soit radiatif soit chimique très mutagène (le N-nitroso-méthyl-urée) avant de séparer les cellules fonctionnelles de leur stroma. Puis on regreffe les cellules fonctionnelles des animaux traités sur le stroma des animaux normaux et aucun cancer des cellules greffées ne se développe, bien qu'elles aient été soumises à l'action cancérigène. A contrario, les cellules fonctionnelles normales prélevées sur des animaux non traités cancérisent quand elles sont greffées sur le stroma des animaux soumis à l'action d'un cancérogène. L'origine tissulaire des cancers induits a donc bien été montrée dans ces expériences [1].

Enfin, des recherches épidémiologiques ont étudié l'effet des faibles doses chez l'Homme, notamment parmi les anciens travailleurs de l'industrie nucléaire. Elles n'ont

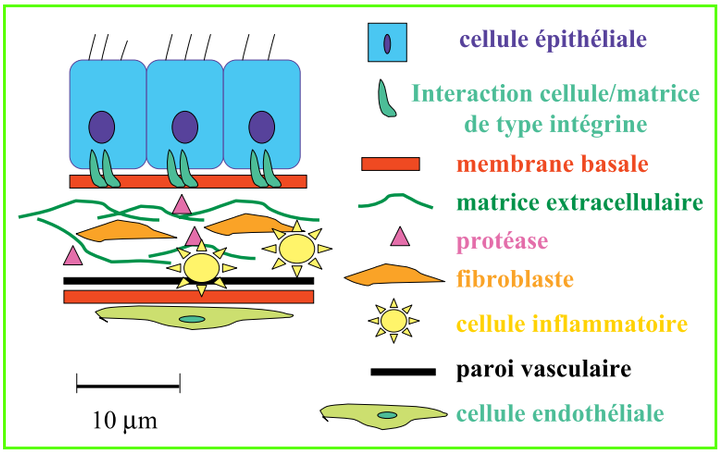


Figure 1 - **Architecture tissulaire.**

montré que de très faibles effets et seulement chez les travailleurs les plus anciens qui avaient été exposés aux plus fortes doses, très supérieures à celles rencontrées aujourd'hui. En France, l'enquête réalisée parmi les travailleurs du CEA a montré une espérance de vie supérieure à celle de la population générale, ainsi qu'un plus faible taux de cancer. Ceci est dû à la sélection médicale à l'embauche, à la qualité des conditions de travail et à celle du suivi par la médecine du travail.

La radiotoxicologie pose des problèmes différents de ceux rencontrés en toxicologie chimique dans laquelle c'est la nature chimique de l'élément qui est responsable des lésions. En radiotoxicologie, la nature chimique n'est responsable que du métabolisme, c'est-à-dire des localisations dans les divers organes, alors que les lésions ne sont toujours liées qu'au transfert d'énergie.

En ce qui concerne les effets liés à l'incorporation de radionucléides, on dispose aujourd'hui des données fournies par de nombreuses enquêtes épidémiologiques. La première fut initiée après la Première Guerre mondiale sur les travailleurs qui avaient peint des cadrans lumineux avec une peinture au radium 226. Celui-ci, alcalino-terreux, se concentre dans le squelette comme le calcium. De très nombreux cancers des os furent observés car il n'y avait pratiquement pas de radioprotection. La reconstitution des doses fût très imprécise car elle devait se baser sur la charge du squelette en radium 226 chez des personnes décédées depuis longtemps et il n'existait pas à cette époque de techniques de mesure « *in toto* ». Tous les cancers ne furent observés que chez des femmes porteuses de lésions osseuses dues à la ménopause, ce qui montrait la complexité des mécanismes intervenant dans l'induction cancéreuse. En outre, l'existence d'un seuil fut mathématiquement vérifiée. Ce seuil a été à la base de la première limite en radioprotection aux États-Unis en 1940.

Les inhalations du radon 222 avec ses dérivés ont induit de très nombreux cancers du poumon dans les mines d'uranium. Des enquêtes épidémiologiques ont été réalisées et en France, on a observé chez les mineurs d'uranium plusieurs dizaines de cancers pulmonaires en excès qui sont les seuls cancers certainement radio-induits de toute l'industrie nucléaire. La reconstitution dosimétrique a été très difficile car les plus fortes doses furent reçues au début de l'exploitation, à une époque où la dosimétrie atmosphérique était fragmentaire. Cependant, une relation dose-effet satisfaisante a été établie pour les mineurs les plus récents.

D'autres enquêtes ont été réalisées chez des malades auxquels on avait administré des radioisotopes, notamment de l'iode 131, à des fins diagnostiques ou thérapeutiques. Les relations dose-effet observées sont souvent différentes de celles obtenues avec les irradiations externes pour les mêmes organes.

La dosimétrie des radionucléides incorporés est toujours difficile car ceux-ci se dispersent dans plusieurs organes, qu'ils irradient, avant de se concentrer dans leur territoire de rétention qui dépend de leur nature chimique. Pour décrire et quantifier les irradiations, on utilise des modèles compartimentaux. Les paramètres de ces modèles ont été choisis à partir des connaissances dont on disposait sur les métabolismes des éléments naturels ou de certains homologues [2]. Par exemple, pour l'iode 131, on a utilisé l'iode stable bien connu en médecine, pour le césium 137, on a utilisé le potassium, et le calcium pour le strontium 90. Mais pour de nombreux radionucléides, on ne dispose pas de données valables pour leurs éléments naturels ou leurs homologues. En outre, il n'y a pas de données naturelles pour les radionucléides artificiels (actinides ou technétium). On voit ainsi que la dosimétrie interne présente des incertitudes supérieures à celles de la dosimétrie externe.

La situation est encore plus difficile lorsque les radionucléides sont ingérés. Le passage par la chaîne alimentaire et sa quantification ne sont bien connus que pour quelques éléments chimiques : alcalins, alcalino-terreux et halogènes. Pour les autres, c'est le plus souvent un flou plus artistique que scientifique. C'est malheureusement le cas pour certains déchets radioactifs.

Les paragraphes précédents montrent les difficultés auxquelles se sont trouvés confrontés, entre 1950 et 1970, les responsables de la radioprotection lorsqu'ils ont voulu quantifier le risque radiologique pour élaborer des limites rigoureuses.

L'évolution de la radioprotection

Les premiers radiologistes prirent très rapidement conscience des dangers et les premiers comités nationaux de protection furent créés dès 1913. En 1928, un comité international de protection contre les rayons X et le radium les fédéra. Après la Seconde Guerre mondiale, en 1950, ce comité fut restructuré et prit le nom de Commission internationale de protection radiologique (CIPR). Alors que le comité ne se consacrait qu'aux problèmes hospitaliers, la CIPR traita de toutes les utilisations des rayonnements ionisants.

Jusqu'en 1958, les limites de dose protégeaient des effets aigus et s'exprimaient en débits de dose : 0,3 rem* par semaine pour les organes les plus sensibles des travailleurs. En 1958, la publication I de la CIPR conserve la même limite pour les travailleurs, mais fixe aussi des limites pour les adultes (1,5 rem/an) et les enfants (0,5 rem/an) vivant au voisinage des installations nucléaires. Pour la CIPR, le risque génétique est prépondérant et doit être réparti dans la population suivant ses niveaux d'irradiation. Les effets cancérigènes ne sont connus que pour les leucémies et le squelette ; ils sont traités à part et le plutonium est assimilé au radium 226 pour lequel existe une limite basée sur un seuil, mais la limite du plutonium est cinq fois plus sévère que celle du radium sans aucune justification scientifique. Enfin, les limites de dose ne prennent en compte ni les expositions médicales, ni l'irradiation naturelle. En 1959, la publication II, utilisant les limites de la publication I, en dérive des concentrations maximales admissibles pour la quasi totalité des radionucléides, sauf pour ceux dont la toxicité chimique est supérieure à la toxicité radiologique [3].

En 1952, l'Assemblée générale des Nations-Unies avait créé un comité scientifique chargé d'étudier les conséquences radiologiques des retombées des tirs nucléaires aériens. Des responsables de la CIPR y représentèrent leurs pays et furent impliqués aux plus hauts niveaux politiques dans la lutte contre la prolifération des armes atomiques. La radioprotection y joua un rôle très important en diabolisant le risque des rayonnements ionisants et surtout celui du plutonium 239, base de ces armes.

En 1977, dans sa publication 26, la CIPR, prenant en compte les nouvelles données scientifiques, définit une nouvelle doctrine en radioprotection qui est toujours en vigueur aujourd'hui [4]. L'objectif de cette doctrine était que le risque radiologique soit considéré comme « acceptable ». Ceci imposait d'une part qu'il soit correctement quantifié et d'autre part, de choisir un niveau d'acceptabilité.

Le risque radiologique était représenté à 75 % par les cancers et à 25 % par les effets héréditaires. La valeur du risque des cancers fut tirée des données japonaises qui furent ajustées sur une relation linéaire. L'absence de seuil fut choisie parce que s'il existait, on n'en connaissait pas la valeur, et aussi pour diaboliser les rayonnements. La valeur retenue pour le risque de cancer mortel était de 1.10^{-2} pour 1 Sv. Le niveau d'acceptabilité fut plus difficile à obtenir. Ni les religions, ni les philosophies n'en parlaient ! Il fut donc établi par comparaison avec d'autres risques. Pour les travailleurs, les études montrèrent que le métier le plus dangereux était celui de Président des États-Unis, avec un niveau de risque de décès professionnel de trente mille par million et par an (trois assassinats par siècle) et que le moins dangereux était celui de la fabrication des chaussures. Il fut pris comme référence. Pour les populations, le risque acceptable retenu fut celui des accidents de chemin de fer.

La limite de dose qui combinait la relation dose-effet et la valeur du risque acceptable fut exprimée en dose annuelle, en abandonnant l'expression en débit de dose qui n'était valable que pour les effets aigus des fortes doses. Elle fut fixée à 50 mSv pour les travailleurs et à 5 mSv pour les populations. Comme le risque devait rester constant quel que soit le degré d'hétérogénéité spatiale des irradiations, un facteur de pondération fut appliqué pour prendre en compte les différences de sensibilité à l'induction cancéreuse des différents organes. Cette règle d'unicité du risque fut utilisée, en contamination interne, dans les calculs des limites de concentration dans l'air et dans la nourriture de la publication 30, qui conserve en outre, sans la justifier, la diabolisation du plutonium 239 [5].

Mais l'absence de seuil avait pour conséquence l'existence d'un risque pour des doses inférieures aux limites. Pour le minimiser, la CIPR recommanda de maintenir les expositions à un niveau aussi bas que raisonnablement possible, compte tenu des impératifs économiques et sociaux (optimisation).

En 1990, la publication 60 garda la même doctrine. Elle utilisa une nouvelle unité qui prenait en compte l'énergie, la nature du rayonnement et la sensibilité des organes à la seule induction cancéreuse : c'était la dose efficace qui s'exprimait aussi en sievert* [6]. Les nouvelles données scientifiques ayant réévalué le risque à 5.10^{-2} Sv, la limite de dose annuelle pour les travailleurs fut fixée à 20 mSv en moyenne et à 1 mSv pour les populations. La référence au risque acceptable était abandonnée et l'optimisation prenait un poids de plus en plus grand. Le respect des nouvelles limites de dose ayant été rapidement acquis, la radioprotection opérationnelle se focalisa sur l'optimisation. On vit alors apparaître, pour les populations, des valeurs de limites de dose à respecter de plus en plus basses, en oubliant de les comparer avec les niveaux naturels, notamment les rayonnements cosmiques dont la dose augmente avec l'altitude. La valeur de 30 µSv/an, souvent citée, correspond à une élévation de 150 m ! La transposition des recommandations successives de la CIPR en droit français s'est régulièrement effectuée au travers de directives européennes, conformément au traité Euratom. Les normes d'exposition les plus récentes reprennent les valeurs de la publication 60 de la CIPR (1990). Elles sont aujourd'hui compatibles avec les modalités de l'exposition des travailleurs et des populations par l'industrie nucléaire et les autres utilisateurs de rayonnements ionisants. Très proches des niveaux naturels, elles ne devraient plus évoluer dans l'avenir.

Conclusion

Le système de radioprotection tel qu'il a évolué depuis les débuts de l'industrie nucléaire a fait la preuve de son efficacité car, à l'exception des mineurs d'uranium, aucun excès de cancers radioinduits n'a été constaté dans les enquêtes épidémiologiques réalisées en France. Le temps est aujourd'hui venu d'arrêter de particulariser et de diaboliser les rayonnements ionisants. Il faut les mettre, avec les autres toxiques, sous la coupe de l'Organisation Mondiale de la Santé et de l'Organisation Internationale du Travail. La complexité des mécanismes qui interviennent dans l'induction cancéreuse est en faveur de l'existence d'un seuil en débit de dose. Sa valeur est certainement au moins égale aux niveaux naturels qui pourraient donc servir de bases pour les limites. En outre, le problème de la non-prolifération des armes nucléaires modernes ne se pose plus de la même façon car les uraniums 238 et 235, qui aujourd'hui interviennent seuls dans leur production, sont, à cause de leurs très longues périodes* radioactives, des toxiques chimiques et non radiologiques.

Les recherches futures en radioprotection devront être focalisées sur le problème du seuil. C'est le même problème que pour les cancérigènes chimiques. C'est celui des mécanismes qui sont à l'origine de tous les cancers, qu'ils soient naturels ou provoqués.

Références

[1] Soto A.M. *et al.*, Mammary gland stroma is responsible for epithelial cell neoplasia, *Proceedings of the 12th International Conference of the International Society of Differentiation*, Lyon, septembre **2002**.

[2] *Report of the Task Group on Reference Man ICRP Publication n° 23*, Pergamon Press, **1975**.

[3] *Report of Committee II on Permissible Dose for Internal Radiation*, Pergamon Press, **1959**.

[4] *Recommendations of the International Commission on Radiological Protection*, ICRP Publication 26, **1977**.

[5] *Limits for Intakes of Radionuclides by Workers*, ICRP Publication 30, Pergamon Press, Oxford, **1979**.

[6] *Recommendations 1990 of the International Commission of Radiological Protection*, ICRP Publication 60, Pergamon Press, **1990**.

Jacques Lafuma
est membre de la Commission Nationale d'Évaluation et a été membre de la Commission Internationale de Protection radiologique (CIPR) de 1962 à 1988.

Vous avez un article, une information, un courrier… à nous proposer ?
N'hésitez pas à contacter la rédaction.

• Courriel : ac@sfc.fr. Tél. : 01 40 46 71 64. Fax : 01 40 46 71 61.
Recommandations aux auteurs disponibles en format pdf sur le site SFC, rubrique L'Actualité Chimique, les auteurs.

Transfert sol-plante d'éléments chimiques et/ou radioactifs

Claire Sahut, Valérie Chaignon et Catherine Santucci

Résumé Les transferts vers les plantes d'éléments présents dans les sols dépendent d'un très grand nombre de paramètres. Nous présentons des résultats obtenus par autoradiographie, technique qui fournit une connaissance qualitative de la répartition dans la plante des éléments transférés et est donc utile pour approcher les mécanismes biochimiques du transfert. De plus, elle permet de suivre le transfert en fonction des divers paramètres externes, ce qui ouvre la voie vers sa modélisation. L'organisation de ces recherches au plan national est rappelée, ainsi que son objectif de base qui est de contrôler la pollution des sols par les activités humaines ; la sûreté nucléaire s'inscrit bien dans ces objectifs généraux.

Mots-clés **Transferts d'éléments, sols, contamination, phytotoxicité.**

Abstract **Soil plant transfer of chemically or radiologically toxic elements**
The transfer of elements from soils to plants depends on a large number of parameters. We present results obtained by the technique of autoradiography, which yields a qualitative description of where the transferred elements are located in the plant, a route to the understanding of mechanisms. This technique also provides a mean of following the transfer as a function of external parameters, which is a prerequisite to modelling. The organisation of the research in this field in France is recalled as well as its primary objective of monitoring the pollution of soils by human activity; nuclear safety is thus clearly among the objectives.

Keywords **Transfer, soils, pollution, phytotoxicity.**

Les activités humaines contribuent à multiplier les transferts et à générer une accumulation croissante de divers contaminants dans les eaux et les sols. Ces accumulations peuvent avoir des effets délétères pour l'environnement et la santé humaine : pour l'environnement, par des effets toxiques limitant le développement de communautés animales, de micro-organismes ou végétales ; pour la santé, par les transferts potentiels de ces composés dans la chaîne alimentaire et *in fine* leur accumulation dans l'alimentation humaine. L'acceptation sociale des activités industrielles nécessite alors d'évaluer les risques sur la santé et sur l'environnement. Dans le cadre des activités nucléaires, et quelle que soit l'origine des radioéléments (pollution accidentelle ou rejet diffus), l'évaluation du risque implique de déterminer leur migration depuis le point de contamination jusqu'à leur transfert à l'Homme par des voies directes et/ou indirectes, et pour des impacts à court et moyen terme. Une des voies d'entrée potentielle dans la chaîne alimentaire est le transfert dans les plantes. Le radiocésium et le radiostrontium sont, par exemple, des radioéléments dangereux pour l'environnement car ils sont chimiquement très similaires aux éléments nutritifs que les plantes vont puiser dans le sol, respectivement le potassium et le calcium. La limitation de la quantité de polluants dans les sols et de leur transfert dans la matière organique végétale représente donc un enjeu majeur de prévention pour l'environnement et la santé. La méthodologie présentée dans ce document est développée pour les activités nucléaires, mais elle est de plus en plus appliquée à d'autres activités industrielles mettant en jeu des métaux toxiques par exemple.

Comportement des éléments dans les sols : des phénomènes variés et complexes

La technique de l'autoradiographie permet la visualisation rapide des contaminants transférés dans les différentes parties d'une plante s'étant développée sur un sol pollué. La *figure 1* représente un plan de moutarde cultivé en

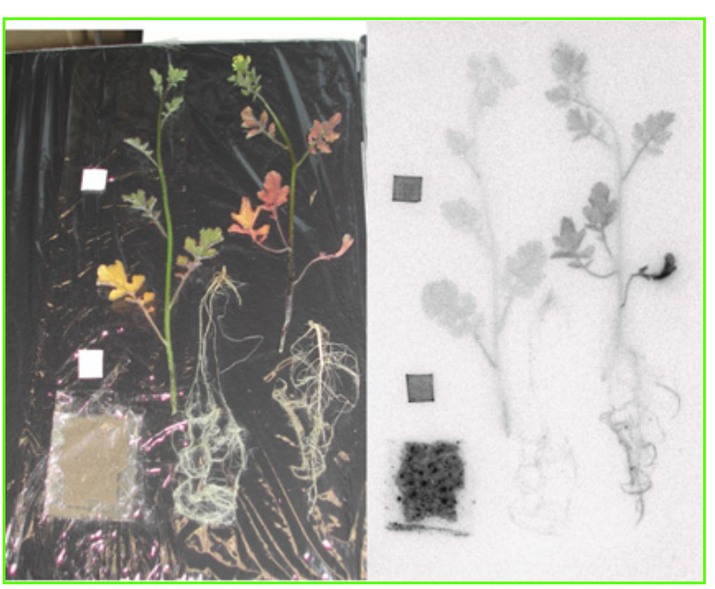


Figure 1 - Autoradiographie d'un plan de moutarde montrant le transfert du césium dans la plante après sa culture sur sol contaminé.

laboratoire, dans une enceinte contrôlée, sur un sol contenant du césium (en collaboration avec DSV/LEMIR). Après quelques jours de culture (plante de gauche), la photo montre bien un transfert du polluant dans la plante, transfert encore plus important après quelques semaines (plante de droite). Mais l'évaluation précise de l'exposition aux polluants suppose la connaissance des flux de polluants réellement transférés du sol aux racines (acquisition), puis des racines aux différents organes consommés (translocation).

Outre les caractéristiques relatives à la contamination proprement dite, de nombreux paramètres vont influencer le transfert des polluants dans les horizons de surface ou subsurface : la nature du site (industriel, urbain, agricole), la variation du climat et l'activité des organismes vivants du sol. Les micro-organismes du sol jouent un rôle important sur les transferts, non seulement à cause de leur présence nombreuse dans cet environnement et dans la zone où se trouvent généralement les contaminants, mais surtout à cause de leur influence sur la chimie du sol. En effet, de nombreuses interactions existent entre les contaminants et les micro-organismes endogènes, ce qui va entraîner une modification de la forme physico-chimique des polluants et donc de leur mobilité (concentration dans les compartiments physiques) et de leur biodisponibilité (intégration dans les cycles biochimiques).

De même, la présence de plantes peut, dans la zone rhizosphérique (zone de sol soumis à l'influence des racines), modifier les propriétés physiques et chimiques des sols par différents processus qui vont permettre la mobilisation des métaux et leur assimilation par les plantes (*figure 2*).

Du fait de la forte liaison des métaux à la phase solide minérale et organique du sol, le transfert des polluants ne se restreint pas uniquement aux seuls processus d'absorption par la plante ; il y a également divers processus physico-chimiques intervenant sur la phase solide au niveau de la rhizosphère. Les interactions plantes-sols représentent une vision simplifiée des processus à l'œuvre dans les sols et tout particulièrement dans la rhizosphère. En effet, la présence de communautés microbiennes, bactériennes et fongiques, associées aux racines interfère largement sur la disponibilité et le prélèvement des métaux par les plantes. Ces communautés ont aussi un rôle majeur, avec les plantes, dans l'élaboration de la composition de la phase organique du sol qui intervient fortement dans l'acquisition des métaux. Malgré leur importance fondamentale, les interactions plantes-micro-organismes/métaux associés dans les sols sont loin d'être parfaitement comprises et donc modélisables.

De la biodisponibilité du polluant à sa phytotoxicité

Un des aspects essentiels du potentiel toxique d'un sol pollué concerne, en plus de la quantité absolue de polluant présent, la disponibilité réelle du polluant pour son absorption et son accumulation dans la plante. En effet, des phénomènes de phytotoxicité peuvent intervenir pour des expositions élevées, provoquant ainsi un effet direct sur la morphogenèse et la croissance racinaire.

Ce critère de biodisponibilité du polluant rend compte de l'interaction entre le sol contaminé*, la plante, la solution du sol et la communauté de micro-organismes de la rhizosphère. Il dépend de multiples facteurs : nature et propriétés physico-chimiques du polluant et du sol considérés, composition de la solution du sol, interactions chimiques entre les racines et le sol, composition et activité du cortège microbien rhizosphérique, structure et volume de sol exploré par le système racinaire, activités métaboliques des racines... Une plante est majoritairement exposée aux éléments *via* la racine. Plus la surface explorée par les racines est importante, plus la plante peut prélever de contaminant. Pour qu'un élément contaminant soit prélevé et absorbé par la plante, il doit tout d'abord passer en solution et être présent dans la solution du sol sous une forme chimique assimilable par le végétal. Les équilibres sol-solution dépendent de la forme initiale des éléments dans le sol, des paramètres physico-chimiques du sol, des ligands présents et de leur évolution. Mais des expositions trop élevées peuvent engendrer des phénomènes de phytotoxicité. Il est donc nécessaire de trouver l'exposition optimale pour le végétal conduisant à une accumulation maximale sans phytotoxicité.

La spéciation des éléments dans la solution du sol est fortement dépendante de la présence de ligands métastables d'origine organique tels que des exsudats racinaires, des polysaccharides d'origine microbienne ou fongique, des ligands organiques « stables » ou des ligands inorganiques (carbonates…) et des entités colloïdales d'origine minérale tels les colloïdes aluminosilicatés ou ferrifères amorphes… pouvant aussi être recouvertes d'un film organique. L'ensemble des équilibres entre les formes chélatées et la forme libre de l'élément est fonction de la nature des surfaces sorbantes du sol et des ligands en solution. Il est donc important de comprendre à la fois les effets de l'architecture racinaire sur l'accumulation des éléments et leurs effets sur la racine et son développement.

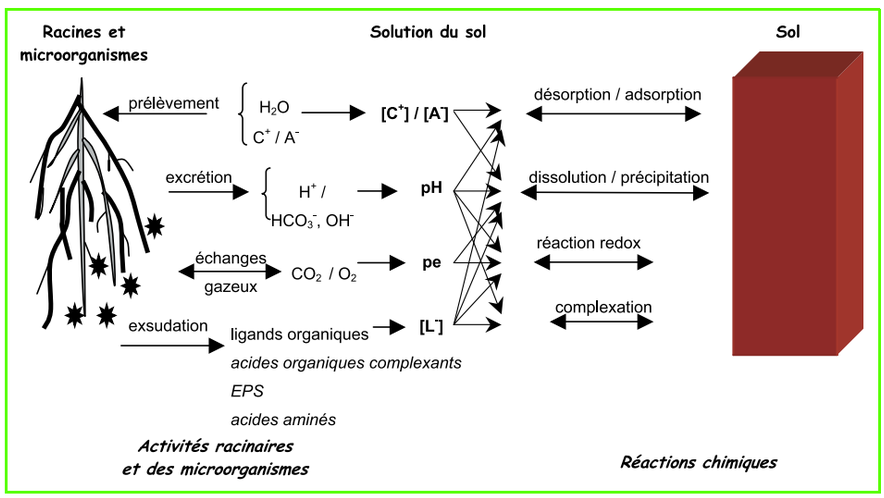


Figure 2 - Interactions chimiques induites par les activités racinaires et microbiennes dans la rhizosphère.

Un programme de R & D national pour modéliser les transferts entre le sol et la plante

Un programme de recherche intitulé « Toxicologie nucléaire environnementale »[(1)], programme pluridisciplinaire et

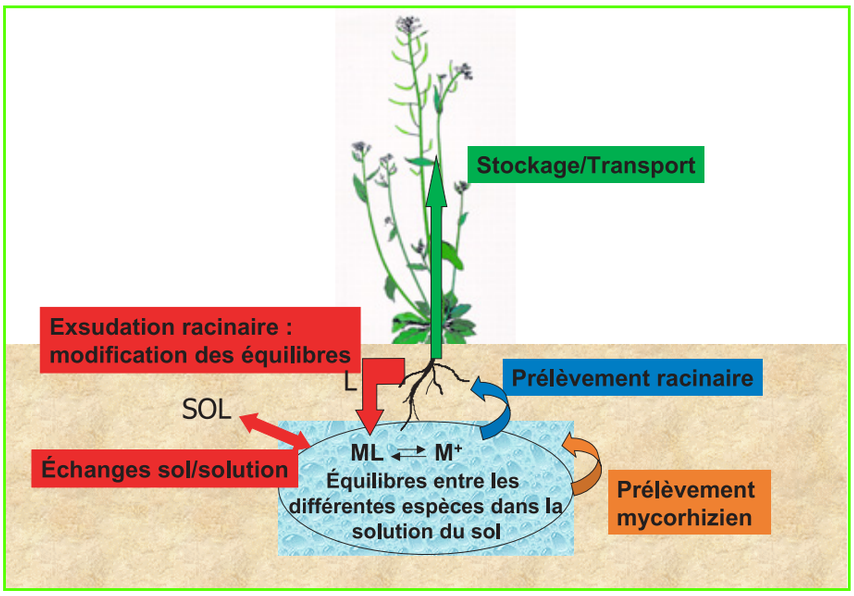


Figure 3 - Modèle de transferts dans un système sol/solution du sol/plante.

transversal, piloté par le CEA (Direction des sciences du vivant) et regroupant le CNRS, l'Inserm et l'INRA, a été mis en place (pour trois ans) afin de préciser la toxicité des éléments chimiques et radiochimiques utilisés dans l'industrie nucléaire et de proposer des solutions de prévention, surveillance et remédiation. Dans ce cadre, un projet « Transferts sol-plante », coordonné par L. Denaix (INRA Bordeaux) et M. Lebrun (CNRS Montpellier), a pour objectifs d'identifier et de caractériser les principales fonctions impliquées dans l'acquisition des métaux du sol par les plantes, de comprendre les mécanismes d'échange et de transfert de contaminants dans le système sol-eau-plante, de hiérarchiser les différents paramètres clés, biotiques et abiotiques, qui contrôlent ces transferts afin d'établir les bases d'un modèle conceptuel des différents flux entre les compartiments tels qu'ils sont présentés dans la *figure 3*, préalable indispensable à la modélisation.

Les transferts sol-plante sont complexes et mettent en jeu de nombreuses interactions entre les différents milieux. Il n'existe pas, actuellement, de modèle phénoménologique décrivant ces mécanismes dans leur ensemble et prenant en compte les phénomènes biologiques ; seuls des modèles très simples sont utilisés (facteur de proportionnalité entre la concentration dans le sol et la concentration dans l'organe cible) et leur application se limite à certaines conditions et à des domaines restreints, notamment où le polluant est à l'état de trace. La modélisation détaillée des transferts sol-plante nécessite de hiérarchiser l'importance de ces paramètres afin de construire des modèles qui soient plus phénoménologiques et qui soient paramétrés en fonction des conditions du milieu. Par exemple, il est nécessaire d'intégrer les modèles de spéciation en solution pour la solution du sol dans la zone rhizosphérique.

La détermination des facteurs clés de la biodisponibilité et de la phytotoxicité des métaux pour les plantes d'intérêt agronomique est un objectif majeur de ce projet. Pour cela, une association entre des équipes spécialistes de la spéciation des éléments contaminants dans le système sol-eau-plante avec des équipes spécialistes du transfert sol-plante des contaminants à l'échelle de la plante entière a été réalisée. Une méthode de spéciation du Cs et Sr dans la solution du sol et dans le végétal utilisant des outils analytiques de pointe – électrochimiques (DPASV, DPP, capteurs *in situ*…), couplages de techniques séparatives (chromatographies ou électrophorèse capillaire) avec des détecteurs sensibles et spécifiques (ICP-MS avec cellule de collision, FAS, ICP-AES…) – doit être développée. L'utilisation de l'ICP-MS nouvelle génération devrait permettre en outre le suivi des rapports isotopiques dans les différents compartiments.

Une valorisation pour une meilleure gestion des sols

La valorisation potentielle de ces travaux devrait permettre de mieux cerner la problématique des transferts de contaminants dans un sol, soit dans le but de minimiser les risques de contamination dans le contexte d'une valorisation agricole des sols faiblement contaminés (pollution diffuse), soit dans le but de maximiser les flux de polluants prélevés pour la restauration de sols plus fortement contaminés (pollution concentrée).

(1) ToxNuc-E, http://www.toxnuc-e.org

C. Sahut

V. Chaignon

C. Santucci

Claire Sahut[1] est ingénieur chercheur, **Valérie Chaignon** est post-doctorante et **Catherine Santucci** est chef du LMTE à la Direction de l'Énergie Nucléaire du Centre de Caradache du CEA*.

* DTN/SMTM/LMTE, Bât. 352, Centre de Caradache, 13108 Saint-Paul-lez-Durance Cedex.
1 Tél. : 04 42 25 62 42. Fax : 04 42 25 35 45.
Courriel : claire.sahut@cea.fr

Migration ou confinement des radioéléments ?

Pierre Toulhoat, Bernd Grambow et Éric Simoni

Résumé Vingt ans de recherches sur le comportement chimique des radioéléments en situation de stockage profond ont permis de réaliser d'importants progrès. Tout d'abord, les données thermodynamiques concernant les actinides sont maintenant disponibles et permettent de prévoir leur comportement dans la majorité des situations. Le développement de nouvelles méthodes d'analyse, notamment les spectroscopies (fluorescence résolue en temps, absorption X) a permis de mieux comprendre à une échelle moléculaire la réactivité des actinides et des produits de fission (complexation, solubilité, adsorption). Les conditions réductrices qui règnent dans la majorité des sites profonds envisagés pour le stockage des déchets nucléaires et la présence de grandes quantités de matériaux à fortes propriétés adsorbantes comme les argiles* sont très favorables au confinement de la plupart des radioéléments. A ces effets « chimiques » s'ajoutent les propriétés hydrogéologiques des sites dont les faibles conductivités hydrauliques favorisent le confinement, les flux convectifs étant très largement inférieurs aux flux diffusifs. Les évaluations de sûreté basées sur l'évolution chimique du champ proche montrent que les débits de dose délivrés à l'exutoire des stockages sont très inférieurs aux recommandations dans les scénarios normaux d'évolution et dans la plupart des scénarios altérés.

Mots-clés **Actinides, thermodynamique, hydrogéologie, géochimie.**

Abstract **Radionuclides migration or isolation?**
After 20 years of research, the chemical behaviour of actinides and fission products in nuclear waste disposal environments is much better understood. Consistent thermodynamic data have been gathered and allow much more accurate previsions. Through the considerable development of analytical spectroscopy, including time resolved laser fluorescence and X ray absorption, a better understanding of the chemical reactivity (complexation, sorption) of actinides and fission products at a molecular scale has been possible. Chemically reducing conditions are found in most selected disposal host rock formations, generally chosen for their high sorption capacity (clays); such conditions favour the chemical confinement of most radionuclides through precipitation or sorption. Low permeability host rocks participate to this confinement, as convective fluxes are lower than diffusive fluxes. The most recent performance assessment exercises have taken into account the recent progress of knowledge in the chemical evolution of the near field. They show that the dose rates at the outlet are far lower than existing recommendations for normal and most altered evolution scenarios.

Keywords **Actinides, thermodynamics, hydrogeology, geochemistry.**

En France, la conception d'un stockage de déchets nucléaires HAVL* est encadrée par une règle fondamentale de sûreté : la RFS-III-2f. Celle ci prévoit que le confinement par les colis de déchets puisse être efficace pendant au minium 10 000 ans, sachant qu'au-delà, les barrières ouvragées et naturelles devront contribuer au maintien d'un confinement efficace, limitant les débits de dose* aux exutoires en dessous des minima requis (actuellement 0,25 mSv/an). Cette durée de 10 000 ans permet à l'essentiel des radioéléments à vie courte et moyenne de se transformer en leurs descendants stables. Pour autant, les radioéléments à vie longue pourront subsister au-delà, en fonction de leur période*. Rappelons qu'au bout de dix périodes, il ne reste qu'un millième de l'inventaire initial. Il importe donc de pouvoir décrire l'évolution attendue du stockage et des radioéléments qu'il contient, non seulement pendant la période initiale de 10 000 ans, mais au-delà, même si de telles durées sont difficiles à appréhender. Cette description de l'évolution potentielle du stockage, en fonction de divers scénarios (évolution normale, scénarios altérés), est à la base des évaluations et calculs sur lesquels les autorités de sûreté fonderont leur démarche en vue des éventuelles autorisations réglementaires. Ce travail fait appel à de nombreuses disciplines scientifiques : science des matériaux, géologie, géochimie, hydrogéologie, et bien évidemment chimie et radiochimie.

Le chimiste doit comprendre comment les radioéléments sont au départ distribués et confinés dans le colis de déchet. Il doit ensuite envisager les processus qui vont permettre au cours du temps aux radioéléments de s'échapper puis de migrer, une fois que les matériaux de confinement (enveloppes métalliques, verres ou céramiques) auront été dégradés, essentiellement sous l'action lente des eaux souterraines.

En effet, la cause principale de la dégradation des matériaux de confinement est l'action de l'eau qui déclenche les échanges chimiques amenant à une évolution progressive vers un nouvel équilibre thermodynamique à basse température de matériaux de confinement généralement élaborés à haute température, ou à un nouvel équilibre thermodynamique imposé par les conditions du milieu de stockage. Ces

processus extrêmement lents sont maintenant de mieux en mieux décrits et compris. Le chimiste doit ensuite envisager la ou les formes chimiques les plus probables sous lesquelles vont être libérés les radioéléments. En effet, cette forme chimique conditionne les possibilités de migration :
- précipitation ou co-précipitation sur place ou au cours de la migration,
- solubilisation et entraînement par un flux convectif ou diffusif,
- adsorption,
- échange isotopique.

Le chimiste a donc la responsabilité :
• d'identifier les processus pertinents pour des conditions d'environnement données (chimie des fluides, nature des phases solides, hydrogéologie),
• de quantifier les grandeurs et paramètres associés à ces processus et de les incorporer dans des bases de données,
• de contribuer à la modélisation des processus et leur évolution temporelle, en intégrant processus et données dans des modèles étendus permettant de quantifier la migration des radioéléments à différentes échelles de temps et d'espace.

Cet article permet d'éclairer les différentes contributions des chimistes à l'évaluation des propriétés de confinement à long terme des différentes composantes d'une installation de stockage de déchets nucléaires ; il sera centré plus sur le comportement des radioéléments que sur celui des matériaux qui est évoqué dans les articles de J.-M. Gras *et al.* (p. 18 et p. 78) et celui de S. Gin et I. Ribet (p. 72).

Il aborde successivement quatre thèmes :
- connaissances de bases sur les radionucléides* et leur comportement chimique ;
- rétention des radionucléides sur les surfaces minérales, approche expérimentale et théorique ;
- mobilisation, transport et rétention en champ proche ;
- transport et confinement, vue d'ensemble et impact à l'exutoire.

Connaissances de base

Quel inventaire ?

Il importe tout d'abord de savoir quels radioéléments sont contenus dans les déchets. Dans la mesure où l'essentiel de l'inventaire des radioéléments qui seront stockés est au départ contenu dans le combustible irradié, l'étude de celui-ci permet de se faire une idée précise de leur variété et de leur période. En fonction de la manière dont le combustible sera traité et les déchets gérés, ces radioéléments se retrouveront dans divers types de colis :
- colis de combustibles usés non retraités si cette option, pour le moment marginale, est retenue ;
- colis de déchets vitrifiés, contenant les déchets issus du retraitement, après extraction de l'uranium et du plutonium ;
- colis de coques et embouts, non dissous lors de l'opération de retraitement.

D'autres colis contiennent divers résidus (boues, concentrats) générés lors des étapes successives du retraitement, des déchets technologiques contaminés* ou encore des déchets issus de la R & D. Les inventaires associés sont très minoritaires par rapport aux catégories précédentes. Des calculs réalisés au CEA permettent d'estimer les activités des radioéléments qui subsisteront dans ces divers colis après 10 000 ans, le tout ramené aux quantités produites par l'irradiation d'une tonne de métal lourd pour un taux de combustion de 45 GWj/t*, dans le cas d'un assemblage de type UOX2 AFA 2GE Cpy [1]. La *figure 1* distingue quatre familles de radioéléments :
- les actinides constitutifs du combustible initial ou produits par capture neutronique,
- les produits de fission,
- les produits d'activation* des impuretés contenues dans le combustible,
- les produits d'activation des éléments de structure (coque : gaines, embouts, etc.).

En l'absence de retraitement, tous ces radioéléments sont contenus dans les combustibles usés. L'opération de retraitement va extraire la majorité du Pu et de l'U, mais des actinides mineurs sont incorporés au verre, notamment du Np et de l'Am, mais aussi du Pu et de l'U en plus faibles quantités, ainsi que des intermédiaires de décroissance d'actinides mineurs plus lourds. Les produits de fission se retrouvent intégralement dans le verre, le plus actif à 10 000 ans étant le ^{99}Tc (1 TBq). Les produits d'activation des impuretés s'y retrouvent également, tandis que les colis de coques et embouts regroupent l'essentiel des produits d'activation des structures, mais aussi quelques traces d'actinides et de produits de fission qui n'ont pas été mis en

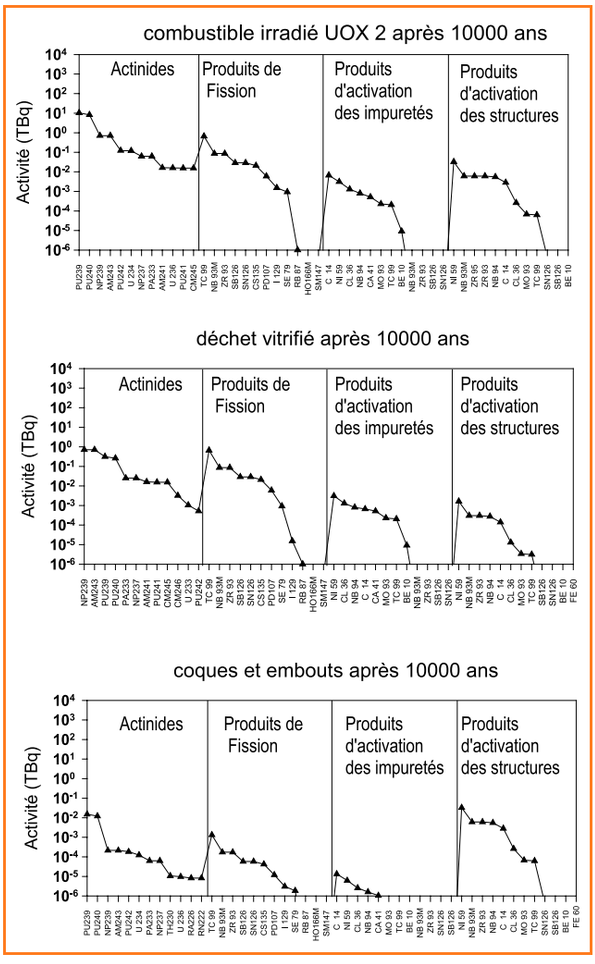


Figure 1 - Activité résiduelle après 10 000 ans par tonne de métal lourd irradié UOX2 dans le combustible, le déchet vitrifié après traitement, les coques et embouts.
Calculs d'inventaire effectués au moyen du code CESAR (CEA, Direction de l'énergie nucléaire).

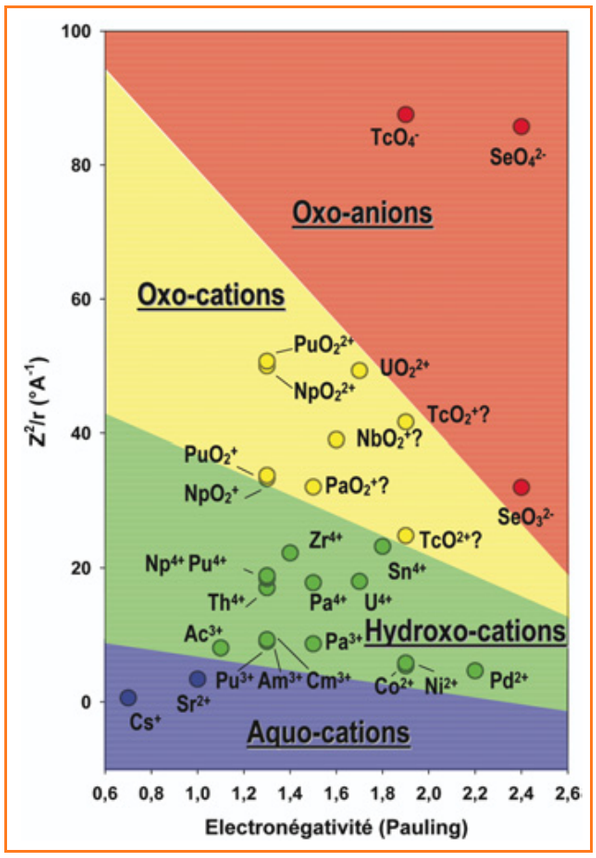


Figure 2 - Formes stables des principaux produits de fission et actinides en solution, classées suivant leur électronégativité et leur tendance à l'hydrolyse caractérisée par le rapport entre le carré de la charge de l'ion initial et son rayon.

solution lors du retraitement. Cette figure permet donc de connaître les radioéléments à vie longue qui vont réellement compter pour la sûreté, puisque ce sont ceux qui seront encore actifs après 10 000 ans et dont on peut penser qu'ils sont susceptibles de pouvoir migrer dans l'environnement :
- actinides : ^{230}Th, ^{233}Pa, ^{234}U, ^{236}U, ^{237}Np, ^{239}Np, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu,^{241}Am, ^{243}Am, ^{245}Cm…
- produits de fission : ^{99}Tc, ^{93m}Nb, ^{93}Zr, ^{126}Sb, ^{126}Sn, ^{135}Cs, ^{107}Pd, ^{129}I, ^{79}Se…
- produits d'activation des impuretés : ^{14}C, ^{59}Ni, ^{36}Cl, ^{94}Nb, ^{41}Ca, ^{93}Mo, ^{99}Tc…
- produits d'activation des matériaux de structure : ^{59}Ni, ^{93m}Nb, ^{93}Zr, ^{95}Zr, ^{94}Nb, ^{14}C, ^{36}Cl…

Cette liste permet de se rendre compte qu'une proportion non négligeable du tableau périodique est concernée. Pour certains éléments, qui ont des isotopes stables naturels, les propriétés chimiques et thermodynamiques en solution sont assez bien connues. Pour d'autres, en particulier les actinides ou le technétium, il est nécessaire de déterminer expérimentalement les principaux paramètres thermodynamiques, ce qui est délicat compte tenu de leur caractère radioactif, notamment pour les actinides qui sont des émetteurs alpha*.

Quelles propriétés chimiques ?

En fonction de quelques caractéristiques simples, notamment de l'électronégativité, de la charge d'un ion (dépendant de son degré d'oxydation) et de son rayon, on peut déjà décrire les grandes lignes du comportement d'un élément présent sous forme ionisée en solution. En effet, en l'absence d'autres complexants, l'ion va réagir plus ou moins avec les molécules d'eau, suivant sa capacité à les attirer, à les polariser ou même à les décomposer, c'est-à-dire à provoquer l'attachement d'un hydroxyle et l'expulsion d'un proton. Les cations les plus petits et les plus chargés sont capables de se lier avec un, deux ou plusieurs atomes d'oxygène (ligand oxo), ce qui les stabilise en solution sous forme d'oxo-cations (uranyle UO_2^{2+}) ou d'oxo-anions (TcO_4^-). L'intensité de cette attractivité vis-à-vis de la molécule d'eau est essentiellement dictée par l'énergie électrostatique que l'on peut évaluer simplement par le rapport Z^2/r, Z étant la charge de l'ion et r son rayon [2]. L'électronégativité (tendance d'un atome à gagner des électrons) peut moduler ce comportement. On constate que les éléments les plus électronégatifs seront plus enclins à former des ions « oxo ». La *figure 2* permet de voir sous quelle forme vont se stabiliser divers cations en solution aqueuse (voir *tableau I).*

Les plus gros, les moins chargés et les moins électronégatifs seront stabilisés sous forme aqua, c'est-à-dire entourés par une couche de molécules d'eau non dissociées. Cs^+ est un exemple typique : doté d'une faible réactivité chimique, il est très soluble et migre facilement.

Plus les cations sont chargés, plus les rayons ioniques sont petits et plus les ions vont être capables de polariser les molécules d'eau et de les décomposer en se liant avec les

Tableau I - Formes prédominantes des radionucléides en fonction des conditions redox régnant dans les eaux souterraines pour des domaines de pH proches de la neutralité.
Les figurés en grisé correspondent à des radioéléments dont les degrés d'oxydation sont très différents en milieu oxydant et en milieu réducteur. Rappelons que les eaux profondes sont caractérisées par des conditions réductrices, tandis que les eaux de surface correspondent à des conditions généralement oxydantes.

Actinides							
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am, Cm
Milieu oxydant	III	IV	V	VI	V, VI	V, VI	III
Milieu réducteur	III	IV	IV ?, V	IV	IV	III, IV	III

Autres radioéléments												
	Cs	Sr	Zr	Sn	Co	Ni	Pd	Nb	Tc	Se	I	Cl
Milieu oxydant	I	II	IV	IV	II, III	II	II, IV ?	V	VI	IV, VI	V, 0, -I	-I
Milieu réducteur	I	II	IV	IV (II ?)	II	II	II	V	IV	-II, 0	-I	-I

OH^- pour former des complexes hydroxo, en libérant des protons. Ces réactions d'hydrolyse s'accentuent quand le pH augmente et les cations s'associent à de plus en plus de ligands OH, allant jusqu'à des formes neutres, voire anioniques. Cette neutralisation des charges de l'ion va s'accompagner d'une forte tendance à la précipitation, tout d'abord sous forme de colloïdes, puis de solides amorphes, puis cristallisés. Ainsi, les métaux stables en solution sous forme d'ions trivalents – encore plus pour les tétravalents – sont insolubles dans les eaux de pH proche de la neutralité. C'est le cas des actinides tétravalents qui prédominent en milieu réducteur (ceux des stockages profonds).

Pour des cations plus chargés, l'intensité de l'attraction électrostatique provoque une stabilisation du cation en solution sous la forme oxo, ce qui réduit sa charge ; U^{6+} est stabilisé sous forme di-oxo, l'ion uranyl UO_2^{2+}. C'est le cas des formes oxydées de l'uranium, du neptunium et du plutonium en solution. Ceci diminue assez fortement la tendance à l'hydrolyse de ces oxo-cations, car la charge de l'ion est ramenée à 1 ou 2 au lieu de 5 ou 6, le rayon étant lui légèrement augmenté par l'incorporation des atomes d'oxygène. Toutefois, la forte anisotropie de ces cations induit une anisotropie de la répartition des charges, la densité de charge + étant plus forte en position équatoriale. On peut ainsi attribuer une charge « effective » de +3 à AnO_2^{2+} et +2 à AnO_2^{+}, ce qui permet de retrouver des corrélations simples (quasi linéaires) entre log(β) (où β est la constante d'hydrolyse) et le terme Z^2/r. Ceci confère à un cation uranyle divalent une tendance à l'hydrolyse légèrement plus forte qu'à un cation trivalent d'Am. La structure réelle de certains cations en solution aqueuse (comme Tc^{4+}, Pa^{4+}, Nb^{5+}) est encore assez mal connue et fait l'objet d'études détaillées ; on constate que ces ions ont des propriétés intermédiaires entre celles des familles oxo et hydroxo.

Outre les ligands hydroxo et oxo, d'autres ligands sont présents dans les eaux naturelles. Les plus importants sont les carbonates, les fluorures et certains ligands organiques complexes, comme ceux des composés humiques et fluviques. Le rôle d'autres ligands, comme les silicates ou les sulfates, est également étudié. En effet, la complexation peut stabiliser notablement des ions en solution et empêcher leur précipitation, ce qui les rend disponibles pour le transport convectif ou diffusif. En ce qui concerne les actinides, ce sont des cations durs, qui se complexent bien avec des ligands de type bases dures au sens de Pearson. La tendance à la complexation est assez similaire à celle que l'on peut noter pour l'hydrolyse, ce qui est dû au fait qu'en première approximation, les liaisons sont majoritairement ioniques. Enfin, la tendance à la précipitation, notamment des hydroxydes, suit exactement la même tendance : les hydroxydes d'actinides IV seront de loin les plus insolubles, suivis par les actinides VI, III puis V [3] (*figure 3*).

Pour les actinides tétravalents principalement, mais aussi pour les trivalents, se pose le problème tant débattu des colloïdes. Il est essentiel d'en tenir compte pour l'acquisition de données de solubilité en conditions réductrices. Il faut aussi analyser leur rôle dans les transferts en situation de stockage profond. Ceci sera abordé plus loin.

Les conditions d'oxydoréduction régnant au sein du milieu sont très importantes. En effet, on peut penser qu'après un certain temps nécessaire pour atteindre l'équilibre, les radioéléments vont se stabiliser à un certain degré d'oxydation qui dépendra de la valeur des potentiels des différents couples redox et du potentiel redox imposé par le milieu. Nous

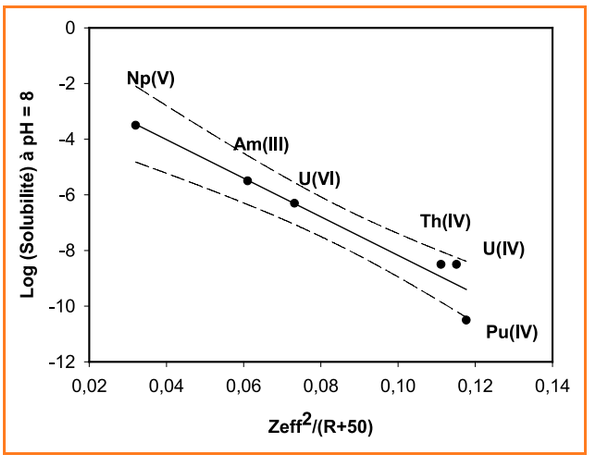


Figure 3 - Relation linéaire approchée existant entre la solubilité dans une eau (I = 0,5 M) à pH 8 et le rapport entre le carré de la charge effective et le rayon ionique corrigé (en pm).
Les valeurs sont celles retenues pour des composés hydroxydes amorphes [3].

voyons que les formes oxydées ont des propriétés très différentes des formes réduites, que ce soit pour l'hydrolyse, la complexation ou la solubilité. Il est donc crucial de connaître les caractéristiques physico-chimiques des eaux présentes dans l'environnement des stockages : pH, composition ionique, potentiel redox, nature et caractéristiques des espèces électro-actives présentes. La plupart des actinides existent sous de nombreux degrés d'oxydation, dont un nombre plus réduit est stable en conditions naturelles.

Ainsi, les formes oxydées, de degrés d'oxydation les plus élevés, seront stables en milieu oxydant (eaux de surface), tandis que les plus réduits seront stabilisés dans les eaux profondes. Les diagrammes de Pourbaix* permettent de prédire le comportement des ions et leur spéciation en fonction du pH. La *figure 4* présente celui du Pu, adapté d'après [4].

Les eaux profondes ont l'heureuse propriété de constituer un milieu anoxique* et même souvent réducteur [1]. En effet, au fur et à mesure de sa descente et de son interaction avec les minéraux, l'eau perd son oxygène dissous, subit souvent les effets associés de certaines souches de microorganismes anaérobies, qui vont réduire partiellement ou en totalité les nitrates et les sulfates. Ainsi, les eaux profondes sont souvent chargées en sulfures dissous (HS^-) et la mesure du potentiel redox donne des valeurs comprises généralement entre - 200 et - 300 mV pour des pH situés entre 7 et 9. Les mécanismes de l'évolution chimique des eaux profondes sont de mieux en mieux compris ; ils sont décrits dans l'article de H. Pitsch *et al.* de ce numéro (p. 99). Il en résulte des conditions très favorables de solubilité minimale pour U, Np et Pu à la valence IV, mais également pour Tc et Se. Seuls Cs, I et Cl sont peu sensibles à ces effets (voir *tableau I*).

Que reste-t-il à acquérir ?

Les vingt années qui viennent de s'écouler ont permis de préciser et d'homogénéiser les données thermodynamiques, que ce soit les potentiels redox, les constantes de complexation, les produits de solubilité ou les effets de la force ionique. L'AEN-OCDE* a rassemblé des groupes d'experts afin de produire des bases de données de référence. Ainsi, U, Am, Pu, Np et Tc ont fait l'objet de travaux détaillés qui font autorité [5]. Pour les actinides, les connaissances sont maintenant très

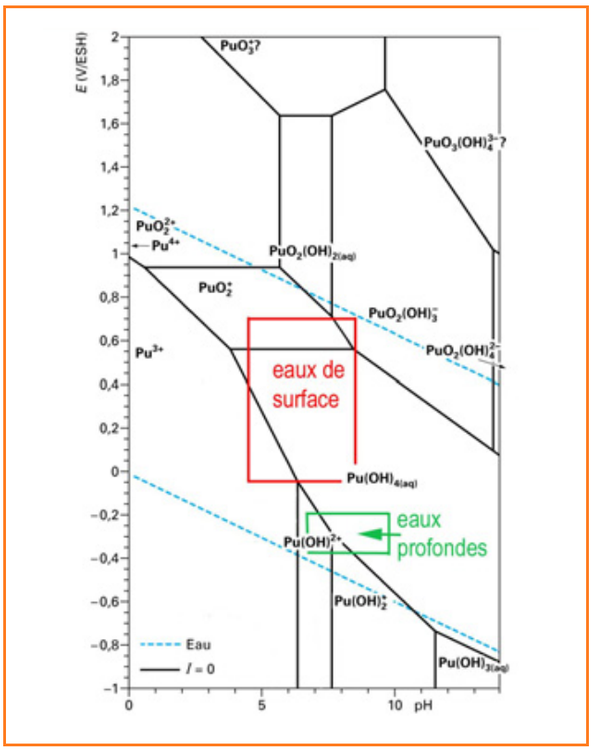


Figure 4 - Diagramme de Pourbaix du plutonium en milieu aqueux non complexant (force ionique nulle), simplifié et adapté d'après [4].
Entre les deux lignes en tirets bleus se trouve le domaine de stabilité de l'eau. Les domaines Eh/pH correspondant aux eaux de surface et aux eaux profondes représentées pour indication. On voit que dans les eaux profondes, ce sont Pu(III) et Pu(IV) qui prédominent, tandis que dans les eaux de surface, ce sont Pu(IV) et Pu(V). En présence de complexants, comme les carbonates, les champs de Pu(III) et Pu(VI) seront plus étendus. Le potentiel redox Eh est exprimé en volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

complètes, mais certaines données concernant les complexes mixtes et les phases solides sont encore à acquérir. Pour les produits de fission, il y a encore peu de données sur Tc, Zr, Nb et Pd, mais les connaissances progressent, même si peu d'équipes s'y consacrent actuellement.

Rétention des radionucléides sur les surfaces minérales : approche expérimentale et théorique

Afin de réaliser les calculs de sûreté nécessaires à la conception d'un site de stockage des déchets nucléaires à vie longue et de prévoir le comportement à long terme des radionucléides provenant du cycle du combustible, il est essentiel de comprendre les mécanismes fondamentaux qui sont à la base des phénomènes de rétention dans les sols, pour évaluer au mieux le transfert des radionucléides depuis les colis de déchets jusqu'à la biosphère.

Méthodologie

L'un des facteurs limitant la migration des radionucléides à vie longue apparaissant dans le cycle du combustible est leur fixation (sorption) sur les minéraux constituant les sols. Afin de quantifier le plus précisément possible ces processus, il est nécessaire de modéliser les données expérimentales de sorption pour déterminer les constantes thermodynamiques associées.

Depuis quelques années une démarche a ainsi été mise en œuvre. Elle consiste en une étude thermodynamique classique des phénomènes de sorption couplée à une approche structurale de l'interface solide-solution (réalisée au moyen de différentes techniques spectroscopiques). Cette dernière permet en effet, en utilisant le radionucléide sorbé comme sonde structurale, de définir les différentes composantes intervenant dans les équilibres de sorption [6-7]. Dans une seconde étape, ces résultats peuvent alors être utilisés comme « contraintes expérimentales » lors de la simulation des données expérimentales (taux de fixation sur le solide en fonction des différents paramètres géochimiques caractérisant le milieu) à l'aide de modèles appropriés tels que les modèles empiriques de type Langmuir ou les modèles mécanistiques macroscopiques fondés sur la théorie des échangeurs d'ions, ou microscopiques, faisant intervenir les réactions de complexation de surface [8-9].

Les solides $ZrSiO_4$ et la montmorillonite sont présentés comme exemples de cette démarche. La montmorillonite est utilisée ici comme une argile référence méthodologique, permettant une bonne représentation des phénomènes de rétention attendus pour un site de stockage en site géologique profond. Toutefois, les différentes argiles susceptibles d'être utilisées comme protection autour des colis de déchets du fait de leur grande capacité de fixation des radionucléides constituent une famille de substrats particulièrement complexes [10-11]. Constituées de feuillets de groupements aluminosilicates, elles présentent en effet différents sites réactionnels, susceptibles d'interagir avec les radionucléides, situés sur la surface et entre ces feuillets (complexe interfoliaire). Afin d'identifier exactement ces sites réactionnels, une étude paramétrique sur les propriétés de fixation des solides « unitaires » Al_2O_3 (alumine-γ) et SiO_2 (silice), qui tout en étant proches de l'argile sont également plus simples, a été menée en parallèle à celle sur l'argile (montmorillonite). L'argile est ainsi considérée comme présentant des sites interfoliaires et des sites « aluminol » et « silanol ».

Caractérisations surfaciques des substrats

La surface spécifique, la densité de sites et les valeurs des constantes d'acidité des sites de surfaces sont les paramètres importants qui permettent de quantifier la réactivité du substrat. La surface spécifique est déterminée par la méthode BET par mesure d'adsorption d'azote et la densité de sites par saturation de la surface en protons. De plus, si l'on considère que les sites de surface ont un comportement amphotère, les valeurs des constantes d'acidité de surface associées doivent être déterminées par titrage potentiométrique des substrats. Les valeurs ainsi trouvées permettent d'établir ensuite la répartition des charges de surface en fonction du pH de la suspension.

Données de rétention (saut de sorption)

La plupart du temps, les sauts de sorption (pourcentage de rétention sur le solide en fonction du pH de la suspension) sont réalisés en réacteurs fermés (méthode de « batch »). Une solution composée de sel de fond ($NaClO_4$ ou $NaNO_3$), permettant de fixer la force ionique et le pH, est ajustée par des ajouts d'acide (nitrique ou perchlorique) ou de soude. Après ajout du radionucléide d'intérêt et agitation pendant un temps suffisant pour que l'équilibre thermodynamique

soit atteint (déterminé par une étude cinétique), la suspension est centrifugée afin de séparer les phases solide et liquide. Le taux de rétention est issu de la mesure de concentration de l'ion métallique dans le surnageant.

Étude structurale de l'interface solide/solution

Les phénomènes de sorption mettent généralement en jeu de très faibles quantités d'ions métalliques à la surface du minéral (inférieur à la monocouche), ce qui se traduit souvent par des signaux spectroscopiques de relativement faible intensité. C'est pourquoi il est indispensable de corréler les résultats obtenus par différentes techniques, comme la spectrofluorimétrie et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [12-14]. Des spectres typiques sont présentés sur la *figure 5*. On a en particulier étudié les caractéristiques structurales des espèces d'uranium hexavalent fixées sur les deux oxydes, alumine et silice, et sur la montmorillonite sodique. La comparaison des différents signaux spectroscopiques conduira ainsi à l'identification de la nature des différents sites d'interaction de l'argile.

Sans entrer dans les détails, mentionnons la mise en évidence des espèces suivantes pour les complexes de surface :

• **sur support d'alumine** γ – espèce polynucléaire ($(UO_2)_3(OH)_5^+$ majoritaire dans les conditions de l'expérience) ;

• **sur support silice** – présence, en fonction du pH, de trois complexes de surface différents qui pourraient être UO_2^{2+} libre, $UO_2H_3SiO_4^+$ et $(UO_2)_3(OH)_5^+$;

• **sur support montmorillonite sodique** – les mécanismes d'interaction des ions uranyle avec la surface sont les suivants :

- l'ion uranyle interagit avec les sites d'échange de l'argile pour des valeurs de pH inférieures à 4 ;
- le complexe de surface d'uranyle sur l'argile correspond à une espèce polynucléaire de l'uranyle sorbé sur les sites « silanol » de la montmorillonite ;
- des complexes à signature spectroscopiques différentes pour les ions uranyle en interaction avec les sites « aluminol » de l'argile ou avec les sites « silanol ».

Lors de la modélisation des données de rétention, il faudra donc prendre en compte les quatre complexes d'uranyle déterminés expérimentalement et ainsi utiliser quatre équilibres de sorption pour rendre compte du saut de sorption.

• **sur une surface du zircon $ZrSiO_4$** – dans le cas de l'interaction de l'ion uranyle avec la surface, l'interprétation des spectres EXAFS a permis la détermination des distances entre l'atome d'uranium et ses plus proches voisins. Il en ressort clairement qu'il ne peut y avoir de molécules d'eau entre l'ion uranyle et la surface du solide. Le complexe ainsi formé est bien un complexe de sphère interne. Ce point est fondamental au regard de la stabilité du complexe de surface et donc vis-à-vis de la rétention/migration de l'espèce métallique.

En parallèle à ces travaux spectroscopiques, des études théoriques sont entreprises. Les méthodes de la chimie quantique, bien que délicates à mener dans le cas des actinides à cause de la nature même de ces éléments (nombre d'électrons élevé, pseudopotentiels délicats à déterminer), fournissent des informations sur la réactivité chimique et sont donc parfaitement adaptées à prévoir la stabilité de systèmes constitués entre autres d'actinides [15-17].

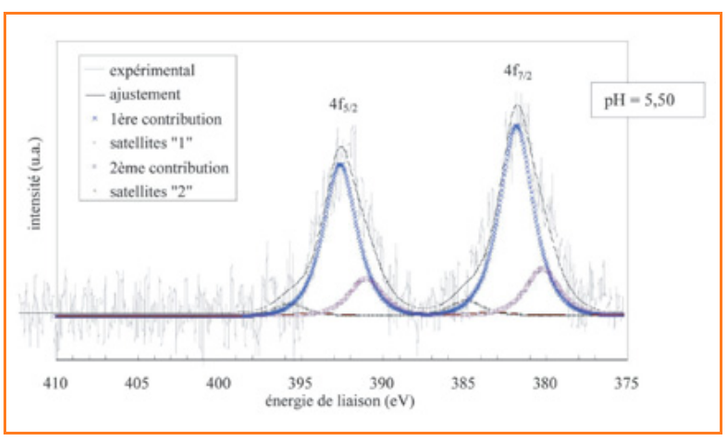


Figure 5 - Expérience de spectre XPS utilisée pour l'identification des espèces, en fonction du pH : ion uranyle fixé sur l'alumine en milieu NaClO4.
[U(VI)] ~ 0,5 mmol/L, I = 0,1 mol/L, m/V = 10 g/L, avec I : force ionique et m/v : masse d'alumine par unité de volume.
Rmq : à pH = 4, il n'y a ni 2e contribution ni satellites « 2 ».

Mobilisation, transport et rétention en champ proche

Le champ proche joue un rôle important dans l'analyse de sûreté car sa fonction principale est d'empêcher ou de retarder le relâchement des radionucléides vers la géosphère. Le système de champ proche comporte la partie endommagée de la roche d'accueil, de l'alvéole ainsi que de divers composants techniques comprenant la matrice de confinement des déchets, les conteneurs métalliques, les barrières ouvragées (comme la bentonite, une argile gonflante, ou le béton), les joints et les scellements. L'analyse de la performance du champ proche exige l'intégration des expériences en laboratoire et celles réalisées *in situ* avec des approches théoriques pour expliquer et hiérarchiser les observations. De plus, le développement de modèles couplés vise à décrire la performance du système de barrières dans sa globalité et à long terme, *i.e.* à l'échelle de plusieurs centaines de milliers d'années.

La chimie du champ proche et les différentes phases de son évolution

D'un point de vue chimique, le champ proche est probablement la partie la plus intéressante et la plus complexe du concept de stockage. Dans ce système hétérogène multiphasique, aux diverses interfaces solide/liquide, se trouvent – suivant un arrangement géométrique spécifique – de forts gradients chimiques de potentiels redox, de pH et de concentration des principaux solutés. Ces gradients chimiques évoluent avec le temps, la décroissance radioactive, les contraintes hydrodynamiques, l'avancement des réactions chimiques et l'épuisement des matériaux constitutifs.

Les phénomènes qui influent sur la chimie du champ proche sont les paramètres du milieu géochimique (la température et la pression), le transport d'eau souterraine et des solutés, les réactions de dissolution des matériaux, la formation des phases secondaires par précipitation, co-précipitation ou par replacement *in situ* des phases primaires, la formation des gaz, la décomposition radiolytique de l'eau, ainsi que les réactions d'adsorption, de désorption et de diffusion aux diverses interfaces. L'évolution exacte n'est pas prévisible

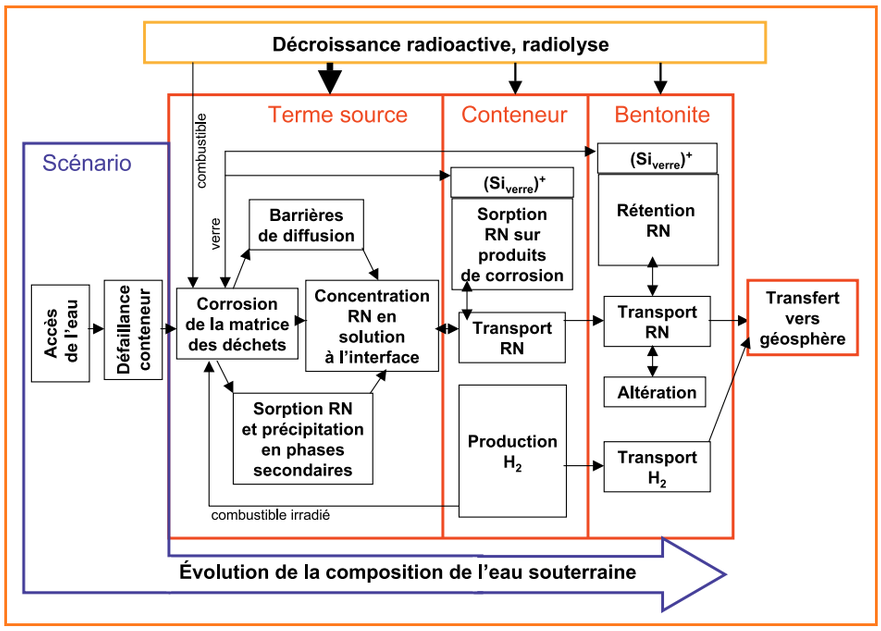


Figure 6 - Couplage des divers processus dans le champ proche (RN : radionucléide).

avec certitude, mais les processus fondamentaux qui en sont à la base et des scénarios d'évolution peuvent être identifiés.

L'évolution la plus probable prend en compte l'accès d'eau de la formation géologique, la re-saturation des espaces vides des alvéoles de déchets avec l'eau, le champ de température autour et au sein des colis en fonction du temps, le taux de défaillance des conteneurs de déchets par corrosion et contraintes mécaniques et la dissolution des matrices de confinement (*figure 6*).

Certains processus concernent l'évolution complète du système. Par exemple, pour les déchets HA*, producteurs de chaleur, on distingue la phase thermique de la phase à température ambiante. Peu après leur emplacement, la température à la surface des colis sera environ de 100 °C. Il faudra attendre entre 100 et 1 000 ans pour le retour à la température ambiante. L'effet de la radiolyse sur la chimie des eaux diminue aussi avec le temps. Un autre processus est la re-saturation des vides par l'eau de site. Dépendant des contraintes hydrauliques et de la taille des alvéoles, ce processus peut prendre plusieurs milliers d'années. La relation entre les différents processus dans le temps est illustrée par la *figure 7*, en utilisant à titre d'exemple le stockage des combustibles usés.

Les scénarios sont susceptibles de modifier la chimie du champ proche. En effet, les conditions hydrauliques, thermiques, chimiques ou radiolytiques du milieu vont avoir un impact sur la dégradation des matériaux et le relâchement des espèces. Par exemple, supposons qu'il existe un conteneur avec un défaut de fabrication, il faut alors appréhender un accès plus rapide des eaux souterraines aux déchets en phase thermique, où le débit de dose du rayonnement bêta-gamma reste encore fort. La vitesse des réactions chimiques est alors plus élevée que dans le cas d'un scénario de référence où pour la phase thermique, on fait l'hypothèse d'une étanchéité absolue des conteneurs.

La corrosion du conteneur et du surconteneur

Après saturation du champ proche par l'eau du site, la corrosion des conteneurs en inox ou en aciers non alliés et des surconteneurs en aciers non alliés commencera avec une vitesse vraisemblablement inférieure à 1 µm/an. La connaissance de cette corrosion, essentielle pour l'évaluation du stockage, fait l'objet de nombreuses études, rappelées dans l'article de J.-M. Gras (p. 78 de ce numéro).

La bentonite

La bentonite, un mélange contenant 80 % de montmorillonite et 20 % de minéraux secondaires (comme par exemple la calcite et la pyrite), est une argile gonflante. Il s'agit d'un des matériaux classiquement envisagés dans le contexte d'un stockage en milieu géologique pour le confinement des radionucléides. Sa perméabilité à l'eau peut être très faible, inférieure à 10^{-11} m/s et jusqu'à 10^{-13} m/s. La montmorillonite est composée d'un empilement de feuillets élémentaires de structure cristalline monoclinique. Chaque feuillet est constitué d'une ou deux couches de tétraèdres SiO_4 liés à une couche d'atomes – principalement d'aluminium en coordination octaédrique. Cette phase se gonfle lors de l'accès de l'eau par l'établissement d'un équilibre osmotique entre l'eau des pores et l'eau de l'espace interfoliaire, définissant ainsi une pression de gonflement. La chimie de l'eau des pores est gouvernée par les réactions de l'eau du site avec les minéraux constituant la bentonite : dissolution et équilibre avec la calcite, échange ionique etc. Les propriétés acido-basiques de la surface de la bentonite sont contrôlées par des réactions amphotères des groupements silanol et aluminol à la bordure des feuillets d'argile et par la présence de la calcite. Les ions ferreux, produits de la corrosion des conteneurs métalliques, pourraient induire un changement des propriétés de la bentonite.

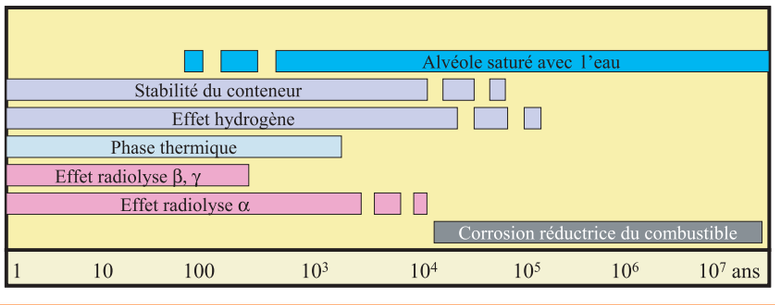


Figure 7 - Relation des différents processus dans le champ proche en fonction du temps (exemple : cas du stockage direct du combustible irradié).

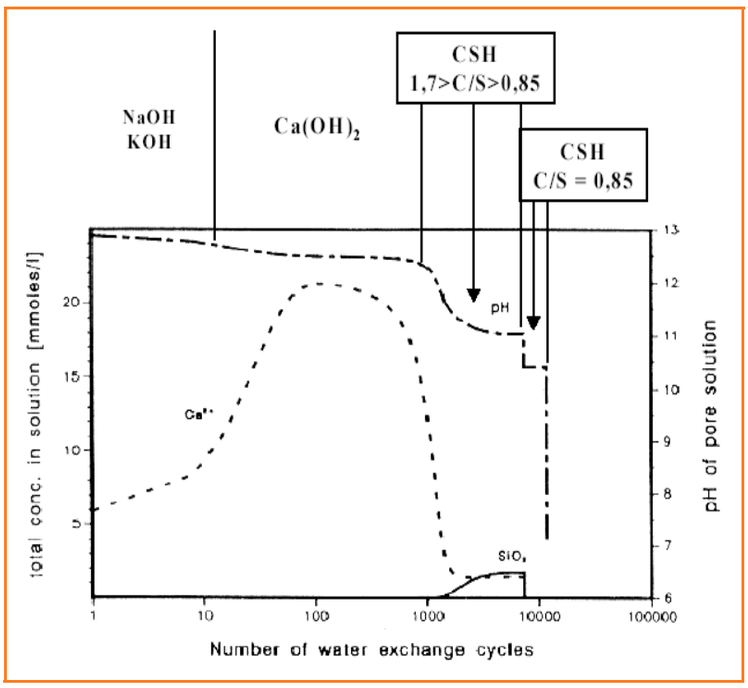


Figure 8 - Évolution du pH de l'eau interstitielle en fonction de l'état d'altération d'un mortier CPA-CEM I [18].

Le béton

Pour leur stabilité mécanique, leur faible conductivité hydraulique et leur rétention chimique forte, les matériaux cimentaires sont envisagés comme barrières ouvragées et serrements. Les ciments Portland (CPA ou CEM-I) et les ciments aux laitiers et aux cendres (CLC ou CEM-V) sont préférés du fait de leur réactivité chimique élevée – liée à la teneur en portlandite et en silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ces matériaux permettent d'imposer sur quelques milliers à dizaines de milliers d'années des conditions hyperalcalines assurant le confinement des radionucléides en raison de leur faible solubilité dans ces domaines de pH.

Initialement, en présence de portlandite, le pH est autour de 12,5. L'altération du matériau par l'eau cause la dissolution de la portlandite et la prédominance de phase C-S-H avec un rapport molaire CaO/SiO_2 = « C/S » compris entre 1,7 et 0,85. Si l'eau accède au matériau en quantité suffisante, les C-S-H se décalcifient (pour atteindre un rapport C/S de 0,85) et la phase tobermorite se forme (*figure 8*) [18]. Lors de cette altération, le pH diminue jusqu'à une valeur de 10,5. Cette transition peut prendre plusieurs centaines de milliers d'années et elle peut être impossible si l'accès de l'eau est limité, comme dans le cas d'un site de stockage majoritairement constitué d'argilite*.

Les gradients chimiques

Des gradients en concentration d'espèces chimiques se forment si la vitesse d'une réaction chimique est plus rapide que la migration des espèces dans le champ proche. Les plus importants gradients chimiques sont les gradients oxydoréducteurs (les fronts redox) et les panaches alcalins autour des barrières cimentaires. Le panache alcalin se forme parce que la chimie des eaux interstitielles* cimentaires à l'équilibre est très éloignée de celle du site. Les fronts redox sont formés par exemple par la décomposition radiolytique de l'eau et la production des espèces oxydantes à la surface des matrices des déchets. La production d'hydrogène et le relâchement de Fe(II) par la corrosion des conteneurs peuvent aussi contribuer à la formation des fronts redox. Les gradients chimiques peuvent créer une variabilité spatiale dans les propriétés de rétention de la bentonite et sa porosité. Les fronts chimiques peuvent devenir fronts de formation de nouvelles phases solides et de (co-)précipitation des radionucléides. Pour la stabilité des verres, les gradients de silice dissoute sont aussi très importants.

Le terme source : dissolution des matrices de confinement et relâchement des radioéléments

L'expression « terme source » est utilisée en contexte d'analyse de sûreté pour décrire par un modèle le relâchement des espèces (solutés, gaz, radionucléides, toxiques chimiques, composants de la matrice des déchets) hors des colis de déchets. Le terme source est exprimé soit en concentration à l'interface colis/solution, soit sous la forme d'une fraction relâchée par unité de temps (en an^{-1}). Il doit donc être multiplié soit par le volume d'eau, soit par l'inventaire des espèces pour obtenir la quantité relâchée. Dans le cas des radionucléides, il faut également prendre en compte la décroissance radioactive et la filiation. Les termes source sont spécifiques pour chaque type de colis.

Les verres nucléaires

Les verres nucléaires contiennent environ 99 % des produits de fission et des actinides mineurs (Np, Cm et Am) et seulement environ 0,1 % de l'uranium et du plutonium produits ou utilisés dans le cycle du combustible. Ils ont été choisis et développés pour la qualité de leur comportement – dont l'étude fait l'objet de l'article de S. Gin et I. Ribet (p. 72).

Le combustible irradié dans l'option de stockage direct

Le combustible nucléaire est conçu pour avoir une grande performance et une bonne stabilité en conditions opérationnelles en réacteur. La recherche de ces dernières dizaines d'années nous a montré qu'il est aussi très stable en conditions de stockage, même après irradiation. Les études de corrosion qui permettent cette conclusion sont rapportées dans l'article de C. Poinssot *et al.* (p. 18).

• Limites de solubilité, précipitation et co-précipitation

Seule une faible fraction du contenu radioactif des déchets sera relâchée lors de l'altération de leurs matrices. La plupart des radionucléides seront retenus dans des phases secondaires (produits solides de corrosion) par des processus de précipitation et de co-précipitation. Des phases secondaires typiques des verres nucléaires sont des argiles, des oxyhydroxydes, des molybdates et dans certains cas des zéolites. La corrosion des combustibles irradiés conduit à la formation des uranates, des silicates ou de l'UO_2 (uraninite) secondaire. Ces phases néoformées peuvent contrôler la solubilité des radioéléments et constituent ainsi une nouvelle barrière contre le relâchement des radionucléides. En milieu réducteur, les solubilités des actinides sont faibles parce qu'ils se trouvent à l'état tétravalent pour $^{234,235,238}U$, $^{238,239,240,241,242}Pu$ et ^{273}Np,

ou à l'état trivalent pour $^{241,243}Am$ et $^{244,242}Cm$ (voir au début de cet article). L'interprétation des données de solubilité est encore controversée : on a observé que les solubilités des phases amorphes, par exemple de $Th(OH)_4$, sont, à pH 2, environ sept ordres de grandeur supérieures à la solubilité des phases bien cristallisées (ThO_2). Toutefois, cette différence disparaît entièrement à pH 5 où les deux phases ont la même solubilité. Une explication potentielle suppose que la surface de ThO_2 est recouverte par une phase amorphe [19]. Des discussions détaillées des limites de solubilité de différents radionucléides en milieu argileux et en milieu cimentaire sont données par Berner [20-21]. En général, le milieu cimentaire régule les radionucléides à des concentrations faibles (< 10^{-8} M pour les actinides), mais pour certains éléments, comme par exemple pour le technétium, la solubilité en milieu cimentaire semble être plus élevée qu'en milieu géologique non perturbé d'un milieu argileux (pH ~ 8). Certains radioéléments comme le radium ont une solubilité importante en phase pure ($RaSO_4$…). Néanmoins, l'accumulation de Ra en solution est très peu probable puisqu'il peut facilement former des co-précipités avec d'autres phases contenant des éléments divalents comme le $CaSO_4$, le $CaCO_3$ etc. En cas de co-précipitation, la solubilité de Ra est inférieure de plusieurs ordres de grandeur par rapport au cas où il est en présence de phases pures.

La faible solubilité d'un grand nombre de radioéléments dans l'eau souterraine est un facteur important pour la sûreté à long terme, parce que la vitesse maximale du relâchement d'un radioélément est donnée par le produit de sa limite de solubilité et de la vitesse d'écoulement ou de diffusion de l'eau. Pour cette raison, en dépit de leur radiotoxicité supérieure, les actinides sont beaucoup moins importants pour le risque de transfert vers la biosphère et une exposition des populations futures que les radionucléides, plus solubles mais moins toxiques comme ^{135}Cs, ^{79}Se ou ^{129}I. Ceci est illustré dans la dernière partie de ce texte.

• Diffusion et rétention dans les matériaux denses, exemple de la bentonite

Le transport diffusif ou convectif dans les milieux poreux, décrit un peu plus loin, s'applique aux milieux du champ proche comme du champ lointain.

Les propriétés de transport des radionucléides dans la bentonite sont gouvernées par la montmorillonite, sans ignorer l'influence de la calcite. Dans le domaine de pH du champ proche, les surfaces de la montmorillonite sont chargées négativement en contact avec l'eau. Cela implique une rétention faible des anions et une rétention forte des cations. Des radionucléides en état colloïdal sont retenus par filtration. Il faut distinguer deux types de porosité : l'espace interfoliaire et l'espace entre les particules de la montmorillonite. L'espace interfoliaire est seulement disponible comme chemin de transport pour les cations et des espèces neutres de faible taille. Les anions sont exclus de cette porosité. Dû à la répulsion anionique aux surfaces chargées négatives et au recouvrement des doubles couches électrostatiques, l'espace disponible aux anions (*i.e.* la porosité effective) est aussi réduit dans l'espace entre les particules de la montmorillonite. Pour cette raison, sans rétention significative, la diffusion de ^{129}I, ^{36}Cl et ^{79}Se dans la bentonite compactée est 100 à 1 000 fois plus lente que la diffusion de tritium.

La rétention des cations augmente avec la valence des radionucléides. Des interprétations mécanistiques des constantes de rétention K_d et de leur dépendance vis-à-vis des paramètres géochimiques (pH, pCO_2, Eh…) ont été développées et principalement basées sur la formation des complexes de surface aux sites silanol et aluminol de bordure et sur l'échange ionique des cations de charge 1-3 avec des cations compensateurs de charge dans l'espace interfoliaire. Des complexes neutres de cations tétravalents font des complexes forts de sphère interne avec des sites de bordure. La vitesse de diffusion des éléments tétravalents est entre 10^3 et 10^4 fois plus lente que la diffusion de tritium [22]. Ce qui implique, par exemple, que le plutonium va disparaître par décroissance radioactive dans la bentonite d'une épaisseur de seulement 30 cm sans être capable de diffuser vers l'interface de la roche d'accueil. De même, le technétium ne peut pas non plus migrer plus de 2 m avant de décroître. Si la solubilité d'un radionucléide dans l'eau à l'interface déchet/bentonite est faible, le flux à travers la bentonite est aussi très faible : considérant par exemple que la solubilité de l'uranium est d'environ 10^{-9} M dans le cas des combustibles irradiés comme déchets, le flux d'uranium (IV) à travers 30 cm de bentonite compactée serait seulement de 10^{-11} $g \cdot m^{-2} \cdot an^{-1}$.

Transport et confinement par le milieu géologique

Transport diffusif et transport convectif

Les mécanismes conduisant à la migration de radioéléments appartiennent à deux familles de processus, qui sont d'ailleurs souvent couplés. Ces processus de transport se produisent en phase aqueuse, qui remplit dans les milieux profonds les moindres porosités, interstices et fissures, ou en phase gazeuse. L'existence d'une phase gazeuse individualisée, à des profondeurs dépassant 500 m, correspond à des scénarios d'évolution encore assez hypothétiques où le champ proche (colis, conteneurs) serait le siège d'une production massive de gaz (corrosion, radiolyse) mal évacués par le milieu. On identifie tout d'abord les processus diffusifs, qui correspondent à la migration dans un gradient de concentration sous l'effet de l'agitation brownienne. Le fluide peut être globalement immobile. C'est un processus lent, et la distance parcourue évolue en racine du temps. Ce transport est régi par la loi de Fick. Le coefficient de diffusion d'une espèce dans un liquide libre est généralement bien connu, ou peut s'estimer par la relation de Stokes Einstein. On le note D_0.

Dans un liquide homogène, la première loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J} = -D_0 \overrightarrow{grad}(C)$$

Dans un milieu poreux de porosité connectée ω, on introduit un coefficient de diffusion effectif, D_e, en le corrigeant par un coefficient fonction de la texture du milieu. Si un composé se répartit entre le milieu poreux et le solide avec un coefficient de répartition K_D (supposé constant si le composé est à l'état de trace), on introduit un coefficient de diffusion apparent D_a fonction de D_e, de K_D et de la porosité.

La *figure 9* permet d'avoir une idée des temps de diffusion de certains radionucléides en fonction de l'épaisseur et de leur K_D. On se rend compte que si le temps de diffusion est élevé par rapport à la période, l'élément radioactif « s'éteint » en cours de route.

L'autre mécanisme de transport en milieu poreux est la convection, les radioéléments étant transportés en même temps que le fluide qui est animé d'une certaine vitesse

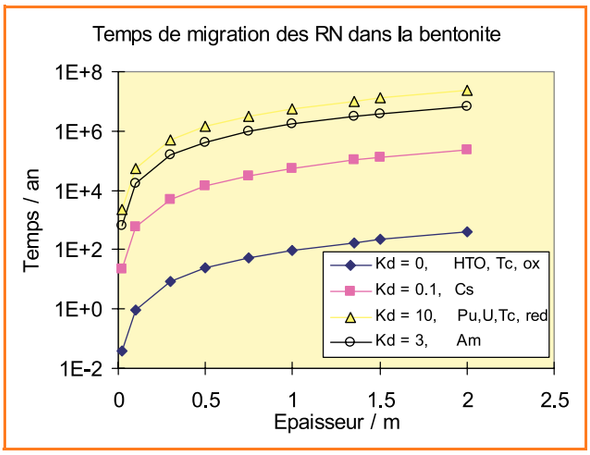


Figure 9 - Temps de migration des radionucléides dans une bentonite compactée d'une densité de 1 800 kg/m^3.
Le coefficient de diffusion du tritium (HTO) est 5,5.10^{-11} m^2/s [22], la porosité est 0,235. L'hypothèse faite pour le calcul estime que le K_D en milieu compacté est similaire à celui mesuré en milieu dispersé.

dépendant du gradient de charge hydraulique et de la perméabilité K :

$$\vec{u} = -K\overrightarrow{gradH}$$

Le champ de vitesse en 3D peut être évalué à partir de mesures de perméabilité *in situ* (forages) ou sur carottes, de mesures de pression ou de charges hydrauliques.

Ces processus de transport coexistent. Dans les milieux très peu perméables, et où existent de très faibles gradients hydrauliques, le flux convectif est parfois plus faible que le flux diffusif. C'est le cas des milieux argileux où divers pays envisagent de stocker leurs déchets : argile de Boom (Belgique), argile Opalinus (Suisse), argile du Callovo-Oxfordien (France). Dans les milieux fracturés, comme les milieux granitiques, les écoulements sont plus difficiles à appréhender. Au sein des fractures, et parallèlement, le transport est convectif et obéit également aux lois classiques des écoulements, mais les parois des fractures peuvent aussi jouer un rôle dans le retard des radioéléments (sorption, précipitation). De même, la roche entre les fractures présente une microporosité qui peut être le siège d'un transport convectif, mais surtout diffusif, à partir de la fracture : c'est ce que l'on appelle la diffusion dans la matrice (« matrix diffusion »).

Si l'on souhaite appréhender les processus de transport dans les eaux naturelles, on est donc amené à combiner ces différents ingrédients :
- flux convectif + dispersion cinématique,
- flux diffusif,
- processus d'adsorption/désorption (irréversible ou non),
- processus de précipitation ou dissolution, amenant un terme source (puits) dans l'équation de bilan,
- processus de décroissance radioactive ou de filiation, amenant également un terme source (ou puits) dans l'équation de bilan.

A l'échelle de la barrière ouvragée (métrique), on voit que les coefficients de retard liés à la rétention augmentent parfois dans des proportions très importantes les temps de transport des radioéléments. Ceci bien sûr est encore bien plus accentué à l'échelle de la barrière géologique si le processus diffusif est dominant, car la distance parcourue évolue comme $\sqrt{D_a t}$.

Les colloïdes : sont-ils retenus ou filtrés ?

Dans certains cas, on peut penser que certains radioéléments seront transportés sous forme de colloïdes, particules de taille comprise entre 1 µm et 1 nm. Ces colloïdes peuvent provenir tout d'abord de la polymérisation d'ions hydroxo à des stades avancés de l'hydrolyse, précédant une précipitation sous forme d'hydroxydes amorphes puis cristallisés. Ils peuvent aussi correspondre au détachement de nanofragments de minéraux sur lesquels peuvent être fixés des radioéléments (nanoparticules d'argiles) ou de gels d'altération recouvrant certains minéraux ou matériaux de confinement. Enfin, ils sont parfois associés à de la matière organique, notamment aux acides humiques.

Dans certains milieux fracturés, on a pu mettre en évidence des transferts non négligeables dans des fractures de radioéléments sous forme colloïdale [23-24]. Certaines eaux profondes, qu'on peut collecter dans des conditions très propres, transportent principalement sous forme colloïdale des éléments comme le Th, le Zr et les terres rares [25]. Au sein des milieux argileux, où les processus diffusifs sont dominants, le transport colloïdal n'est pas envisageable [26]. En effet, plusieurs raisons peuvent être invoquées : le coefficient de diffusion dans l'eau est déjà bien plus faible, il dépend du rayon R de la particule par une loi en 1/r (loi de Stokes Einstein), mais surtout, les milieux argileux présentent trop d'étranglements à l'échelle microscopique, ce qui fait que les colloïdes dans la gamme 1 à 1 000 nm sont inévitablement filtrés.

Le transport colloïdal des radioéléments, et des actinides en particulier, n'est donc à envisager que dans un certain nombre de scénarios qui correspondent tous à un fonctionnement dégradé d'un stockage, mais dont la probabilité d'occurrence est très faible :
- en milieu argileux : intrusion humaine par forage au droit du stockage, avec établissement d'un court-circuit avec les aquifères supérieurs ;
- en milieu granitique : défaut de confinement précoce des conteneurs et de la barrière ouvragée, associé à la présence d'une fracture aquifère conductrice au droit du stockage, ou intrusion humaine.

Les études de sûreté actuelles [27-28] montrent que vu le faible nombre de colis concernés, les impacts globaux sur la sûreté sont faibles, dans la mesure où le stockage est conçu de manière bien compartimentée et que les colis de déchets HA sont protégés pendant longtemps par leurs conteneurs et surconteneurs métalliques. En effet, tant que ceux-ci ne sont encore que partiellement corrodés, il est peu probable qu'ils puissent être traversés par un dispositif de forage classique. Les impacts les plus forts correspondraient au cas d'une intrusion dans une chambre de stockage de grand volume de déchets de type MAVL*, quelques centaines d'années après la fermeture du stockage, ce qui conduit les concepteurs de stockage à rechercher plus de modularité ou de compartimentage pour les colis MAVL.

En résumé, le transport colloïdal n'est pas pris en compte actuellement dans la plupart des évaluations de sûreté qui correspondent à des scénarios d'évolution « normale » ou « de référence ». Ceci est lié à l'existence de barrières diffusives filtrant les éventuels colloïdes dans les concepts de stockage de la plupart des pays. La situation de Yucca Mountain (E.-U.) est à part pour deux raisons : le stockage est implanté dans une zone certes insaturée, mais fracturée (tufs volcaniques), les conditions sont oxydantes et il n'y a pas de barrière diffusive durable. Les scénarios de transport colloïdal des actinides ont donc été pris en compte.

Solubilité

La composition chimique des eaux au voisinage des stockages est de mieux en mieux appréhendée, même s'il reste encore quelques points d'ombre. On peut donc estimer la solubilité des radioéléments importants à partir de la composition des eaux et des bases de données thermodynamiques. Cette solubilité va fixer la concentration totale maximale en solution à l'équilibre avec une phase solide donnée. Ces estimations sont souvent des approximations car il existe plusieurs sources d'incertitudes :

- la phase solide qui détermine la solubilité n'est pas toujours connue et peut aussi évoluer au cours du temps ;
- les données thermodynamiques sont imprécises, notamment pour les hydroxydes insolubles dont les données sont difficiles à acquérir à cause de la formation de colloïdes et de l'évolution des précipités (amorphes devenant microcristallins) ;
- certains paramètres chimiques ne sont pas connus avec précision (pH, pCO_2) ;
- certains radioéléments peuvent co-précipiter, entraînés par des éléments homologues en concentration supérieure ; cela pourrait se produire dans les gels d'altération de verres nucléaires par exemple.

Cette solubilité est introduite comme contrainte dans les calculs de transport. Au voisinage des colis, tant qu'il restera un inventaire suffisant de radioéléments à lixivier, la concentration sera fixée à cette valeur, puis chutera dès l'épuisement du « réservoir ».

A titre d'exemple, on peut se référer aux estimations de PSI/LES[1] pour le stockage de déchets HA dans la formation argileuse Opalinus [20], ainsi qu'à d'autres cas, notamment Yucca Mountain. On s'aperçoit que pour les actinides, les solubilités estimées sont faibles à très faibles (de 10^{-4} à 10^{-10} mol.L^{-1}), sauf pour U, Np et Pu en conditions oxydantes comme à Yucca Mountain. Les coefficients de rétention sont aussi estimés à partir des propriétés des matériaux du champ proche et du milieu géologique et compilés dans des bases de données : on peut en avoir un aperçu dans la *figure 10*.

Les processus de rétention contribuent au ralentissement de la migration, qui peut s'exprimer par un coefficient de retard, dans des conditions où le coefficient de répartition K_D est constant (concentrations faibles, chimie constante). Si une représentation plus précise du K_D est disponible (modèles de complexation de surface ou d'échange d'ions), on peut être amené à utiliser des codes de calcul couplant la chimie et le transport. Ils utilisent des méthodes numériques (éléments finis) et procèdent de la manière suivante : à chaque pas de temps, un calcul complet de spéciation est effectué (concentrations en solution, quantités adsorbées, quantités précipitées ou dissoutes). Le transport est alors simulé en prenant en compte les équations de bilan classiques, puis on itère à nouveau sur le temps, l'espace étant divisé en volumes élémentaires, en 2D ou 3D. Les études produites par les évaluations de sûreté ne sont pas à ce niveau de raffinement et sont basées sur une prise en compte d'une solubilité, d'un K_D et de la filiation dans les équations de transport.

Les évaluations intégrées des performances d'un stockage et quelques résultats

Chaque pays fixe des niveaux d'exposition maximaux pour les populations. En France, par exemple, la limite de 0,25 mSv/an ne doit pas être dépassée. Les agences responsables de la conception des stockages profonds ont été amenées à développer des calculs visant à estimer les doses annuelles reçues par une population témoin de l'environnement du stockage. Les données prises en compte sont les inventaires des colis avec les vitesses d'altération, les barrières ouvragées et leurs propriétés de transport et de rétention, la barrière géologique, puis l'exutoire au sein duquel la dose est délivrée à la population témoin. Ces calculs sont menés d'abord dans un scénario de référence, ou scénario « normal », qui correspond au comportement attendu à long terme de l'ensemble des compartiments, chacun assurant la fonction qui lui est dévolue. D'autres études reposent sur des scénarios dits dégradés, où certaines fonctions ne seront plus assurées, ou encore sur des scénarios de réalisation d'un forage d'alimentation en eau au contact des colis. Dans chaque cas, un calcul d'impact est réalisé. Les enseignements de ces calculs sont intéressants et donnent des résultats assez comparables pour les concepts de stockage implantés dans des formations géologiques profondes de type granite (Suède) ou argile (Belgique, France, Suisse) [27-30] (*figures 11* et *12*).

Les doses annuelles délivrées sont en dessous des limites recommandées ou prescrites. La plus grande part de la dose provient des produits de fission à vie longue les plus solubles ou de certains produits d'activation comme ^{129}I, ^{79}Se, ^{36}Cl ou ^{14}C. Les actinides interviennent à des niveaux très faibles et généralement à des temps très longs, et restent piégés en champ proche.

A partir des études réalisées par la Nagra[2] (*figure 12*) ou l'ONDRAF[3], par exemple sur le cas d'un stockage de déchets HA dans l'argile Opalinus, on peut schématiser la répartition des principaux radioéléments à long terme et le rôle des différentes barrières :

1) Les actinides restent piégés et décroissent dans le champ proche, principalement dans la barrière ouvragée, et dans la formation argileuse hôte. Une quantité extrêmement faible finit par sortir et atteindre l'exutoire, essentiellement parmi

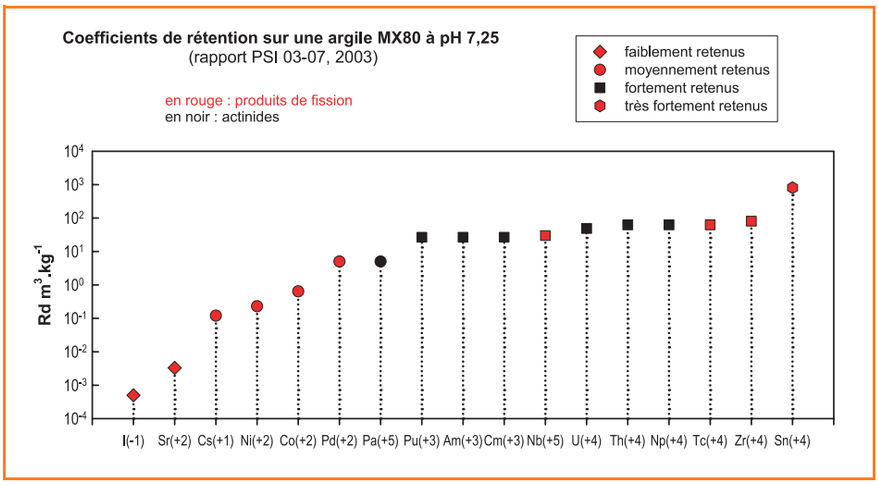


Figure 10 - Coefficients de rétention sur l'argile MX80 à pH 7,25 (Rapport PSI 03-07, 2003).

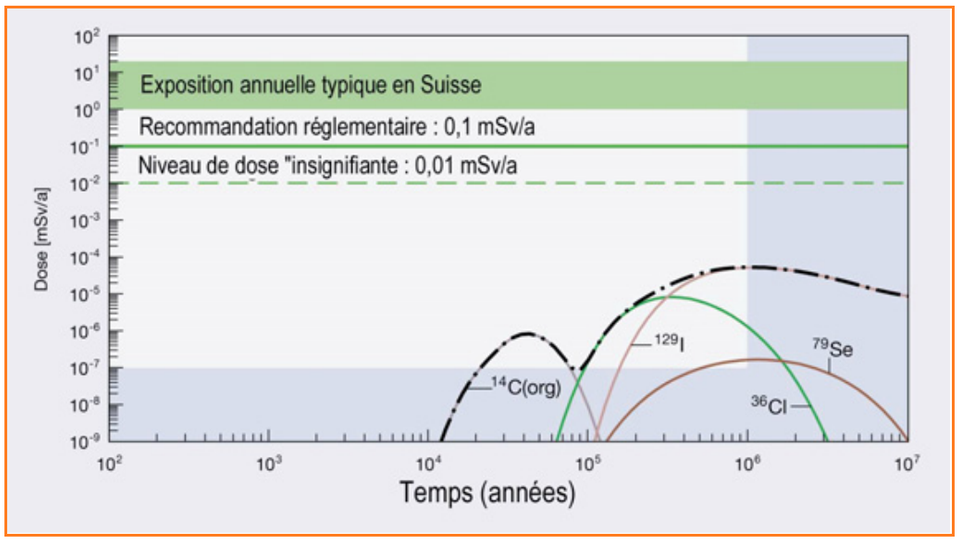


Figure 11 - Évaluation des débits de dose annuels à l'exutoire : cas du stockage profond des déchets de haute activité (combustible usé + verres + coques et embouts) (cas dit « de référence », Nagra, 2003).
La contribution de la dose est essentiellement due aux produits de fission solubles et au carbone 14. Les débits de dose sont très largement inférieurs aux débits de dose maximaux recommandés.

ceux qui ont les périodes les plus longues. Ceci s'explique avant tout par leur faible solubilité et leur importante adsorption en milieu réducteur.

2) Les produits de fission ou d'activation les plus réactifs sont piégés dans la barrière ouvragée et dans la formation hôte et y décroissent.

3) Seuls les produits de fission et d'activation dont la solubilité n'est pas limitée (ou à un niveau très haut) et qui s'adsorbent peu, atteignent la biosphère, mais avec un effet d'étalement temporel et de dilution.

Ces résultats permettent de vérifier qu'en scénario normal, les propriétés de confinement du système sont conformes à ce que l'on attend et permettent d'envisager un stockage en toute sécurité. En scénario dégradé, différents effets sont attendus. Parmi ceux qui sont envisagés, le fonçage* d'un puits au niveau du stockage est l'un des plus représentatifs. Nous avons évoqué la problématique des colloïdes à ce sujet. Ce genre de scénario ne peut être imaginé que pour un petit nombre de colis de déchets HA, mais peut intéresser d'éventuelles chambres où seraient regroupés des colis de déchets de faible et moyenne activités. Dans la mesure où ce genre de court-circuit peut s'accompagner d'une contamination en oxygène, il peut en résulter une mise en solution accrue de certains actinides sensibles à l'oxydation. Néanmoins, les doses globales délivrées restent très faibles et les doses annuelles délivrées à l'exutoire restent en deçà des prescriptions [27].

Conclusion

Les recherches depuis plus de vingt ans sur la chimie et le transport des radionucléides dans l'environnement d'un stockage profond ont permis de faire énormément de progrès. Tout d'abord, les connaissances des données de base, en particulier thermodynamiques, se sont étendues et font l'objet d'un consensus de plus en plus étroit au niveau international. Parallèlement, la compréhension des processus chimiques à l'échelle atomique et moléculaire (spéciation, rétention, etc.), grâce notamment au progrès des différentes spectroscopies, s'est beaucoup développée, permettant de fonder des bases rationnelles pour la prédiction du comportement des radionucléides. L'évolution du champ proche, siège de nombreux gradients spatiaux et temporels, est mieux comprise, mais une description intégrée et séquentielle des processus à différentes échelles est encore attendue, compte tenu de la complexité des processus couplés. La connaissance des roches d'accueil, de leurs propriétés géochimiques, hydrauliques, thermiques, structurales et mécaniques s'est développée, grâce notamment à la réalisation des laboratoires souterrains.

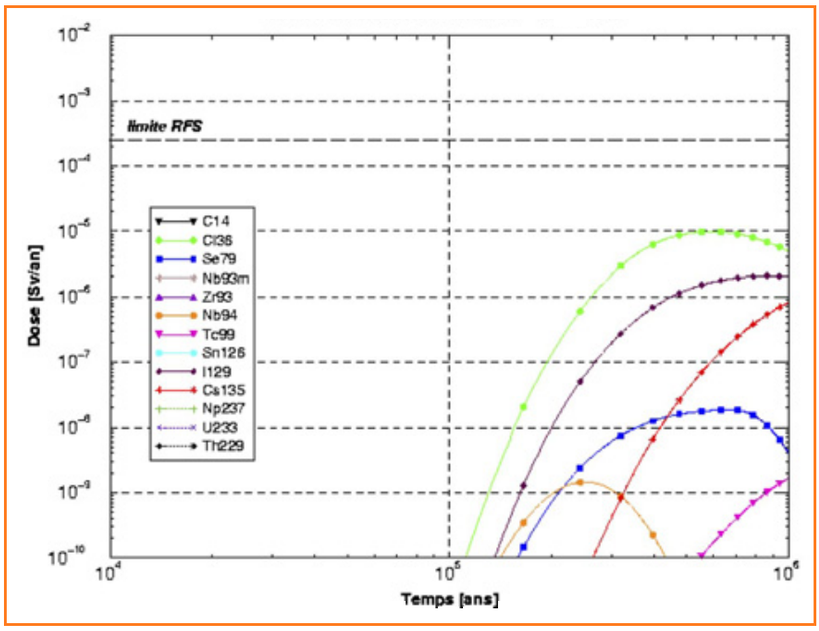


Figure 12 - Débit de dose annuel à l'exutoire Marne-Rognon, scénario d'évolution normale (SEN), déchets vitrifiés.
Figure issue du Dossier Argile 2001, publié par l'Andra. Seuls les radioéléments les plus solubles présentent des flux non nuls à l'exutoire. Les impacts radiologiques sont notablement inférieurs à ceux recommandés par la règle fondamentale de sûreté RFS III 2f (0,25 mSv/an). Dans le cas du combustible usé, cette limite est atteinte pour l'iode 129.

Cet ensemble de connaissances permet d'élaborer avec une confiance qui s'accroît d'année en année des études d'impact des stockages souterrains envisagés. Les principaux pays engagés dans ce type de recherche ont fait paraître leur résultats (Suède, États-Unis, Japon, Suisse, Belgique, France). On constate tout d'abord qu'en situation d'évolution normale, les stockages fonctionnent comme attendu, et les doses annuelles délivrées aux exutoires sont largement en deçà des doses maximales prescrites par les autorités de sûreté. Pour les stockages qui seraient réalisés dans des formation profondes où règnent des conditions réductrices (argiles, granites), les actinides restent piégés par précipitation ou sorption dans le champ proche. Seuls les produits de fission à vie longue les plus solubles (iode, chlore) sont susceptibles d'atteindre l'exutoire, mais les flux sont très faibles. Ces résultats ne sont pas transposables à des sites construits en zone insaturée où la présence de conditions oxydantes induit une mobilité accrue des actinides. Le rôle des barrières ouvragées et du conditionnement est dans ce cas prééminent. Le bon choix du site (propriétés de la formation d'accueil) garantit qu'en scénario normal, une fois que les barrières ouvragées aurant perdu leur fonction de confinement, toutes les conditions seront réalisées pour minimiser les débits de dose aux exutoires. Le choix du site doit aussi minimiser les risques dus aux instabilités géologiques à long terme. L'analyse de scénarios dégradés (intrusion humaine, défaillance prématurée des ouvrages) permet d'apprécier l'importance des options de conception des ouvrages de stockage : compartiments indépendants, barrières redondantes.

Notes et références

(1) PSI : Paul Scherrer Institut, Suisse ; LES : Labor für Enstsorgung (Laboratory of waste management).
(2) Nagra : Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle, Société coopérative nationale pour l'entreposage de déchets radioactifs, Suisse.
(3) ONDRAF/NIRAS : Organisme National des Déchets Radioactifs et des matières Fissiles enrichies/Nationale Imstelling voor Radioactief Afval en Verrijkte Splijtstoffen, équivalent a l'Andra en Belgique.

[1] Toulhoat P., Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste repository, *C. R. Physique*, **2002**, *3*, p. 975.
[2] Latimer W.M., *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution*, Prentice Hall, New Jersey, **1952**.
[3] Fanghänel T., Neck V., Aquatic chemistry and solubility phenomena of actinide oxides/hydroxides, *Pure Appl. Chem.*, **2002**, *74(10)*, p. 1895.
[4] Vitorge P., *Chimie des actinides*, Techniques de l'Ingénieur, BN 35 20, Paris, **1999**.
[5] Guillaumont R., Fanghänel T., Fuger J., Grenthe I., Neck V., Palmer D.A., Rand M.H., Update on the chemical thermodynamics of uranium, neptunium, plutonium, americium and technetium, *NEA-TDB Chem. Thermodyn. Series, vol. 5*, Elsevier, **2003**.
[6] Ordonez-Regil E., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., Sorption studies of uranium (VI) onto lanthanum phosphates surfaces, *Langmuir*, **2002**, *18(21)*, p. 7977.
[7] Lomenech C., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., Mielczarski J., Sorption of uranium (VI) species on zircon: structural investigation of the solid/solution interface, *J. of Colloid and Interface Science*, **2003**, *261*, p. 221.
[8] Stumm W., *Aquatic surface chemistry*, John Wiley, New York, **1987**.
[9] Davis J.A., Hayes K.F., *Geochemical processes at mineral surfaces*, Am. Chem. Soc., Washington D.C., **1986**.
[10] Wanner H., Albinson Y., Wieland E., A thermodynamic surface model for caesium sorption on bentonite, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1996**, *354*, p. 763.
[11] Bradbury M.H., Baeyens B., Modelling the sorption on Zn and Ni on Ca-montmorillonite, *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **1999**, *63*, p. 352.
[12] Papelis C., Hayes K.F., Distinguishing between interlayer and external sorption sites of clay minerals using X-ray absorption spectroscopy, *J. of Colloid and Interface Science*, **1996**, *107*, p. 98.
[13] Chisholm Brause C.J., O'Day P.A., Brown G.E., Parks G.A., Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from x-ray absorption spectroscopy, *Nature*, **1990**, *348*, p. 528.
[14] Kowal-Fouchard A., Simoni E., Drot R., Ehrhardt J.J., The use of spectroscopic techniques for U(VI)/montmorillonite interaction modeling. Evidence for multinuclear metal-ion complexes at solid/water interfaces from x-ray absorption spectroscopy, *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, *38(5)*, p. 1399.
[15] Hay P.J., Martin R.L., Ab initio studies of the electronic structure of UF_6, UF_6^+ and UF_6^- using relativistic effective core potential, *J. Chem. Phys.*, **1979**, *71(4)*, p. 1767.
[16] Hay P.J., Martin R.L., Theoretical studies of the structure and vibrational frequencies of actinide compounds using relativistic effective core potentials with Hartree-Fock and density functional methods: UF_6, NpF_6 and PuF_6, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109(10)*, p. 3875.
[17] Nakazawa T., Yokoyama K., Grismanovs V., Katano Y., An ab-initio study on formation and desorption reactions of H_2O molecules from surface hydroxyl groups in silicates, *J. of Nuclear Materials*, **2001**, *297*, p. 69.
[18] Berner U., A thermodynamic description of the evolution of the pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement, *NAGRA TR 90-12* et *PSI Ber. n° 62*, **1990**.
[19] Neck V., Kim J.I., Solubility and hydrolysis of tetravalent actinides, *Radiochim. Acta*, **2001**, *89*, p. 1.
[20] Berner U., Project opalinus clay: radionuclide concentration limits in the near-field of a repository for spent fuel and vitrified high-level waste, *PSI Bericht Nr. 02-22, Nagra NTB 02-10*, **2002**.
[21] Berner U., Project opalinus clay: radionuclide concentration limits in the cementitious near-field of an ILW repository, *PSI Bericht Nr. 02-26, Nagra NTB 02-22*, **2002**.
[22] Pocachard J., Mourzagh D., Melkior T., Alberto J.C., Barthes V., Thoby D., Abdelkader D., Duding B., Andre C., Marmier N., Étude méthodologique de l'influence d'additif et de l'influence du degré de compaction sur les propriétés de la barrière ouvragée de type argile gonflante, *Rapport C RP 3CEA 00-0052004*, **2000**.
[23] Mori A., Alexander W.R., Geckeis H., Hauser W., Schafer T., Eikenberg J., Fierz T., Degueldre C., Missana T., The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, *217(1-3)*, p. 33.
[24] Vilks P., Baik M.-H., Laboratory migration experiments with radionuclides and natural colloids in a granite fracture, *Journ. of Contaminant Hydrol.*, **2001**, *47(2-4)*, p. 197.
[25] Alaux-Négrel G., Beaucaire C., Michard G., Toulhoat P., Ouzounian G., Trace metals behaviour in natural granitic waters, *Journ. of Contaminant Hydrol.*, **1993**, *13*, p. 309.
[26] Voegelin A., Kretzschmar R., Stability and mobility of colloids in Opalinus clay, Institute of Terrestrial Ecology, ETH Zurich, *Technical Report - Nagra 02-14, i-xi 1-33*, **2002**.
[27] Project Opalinus clay safety report demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), *Nagra Technical Report NTB 02-05*, **2002**.
[28] Dossier 2001 : Argile sur l'avancement des études et recherches relatives à la faisabilité d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue en formation géologique profonde, *Rapport de synthèse Andra*, déc. **2001**.
[29] *Safety Assessment and Feasibility Interim Report 2 (SAFIR 2)*, Belgian Agency for radioactive waste and enriched fissile materials, NIROND 2001-06 E, déc. **2001**.
[30] *Deep repository for spent nuclear fuel SR 97 - Post-closure safety*, *SKB KBS Technical Report TR-99-06*, nov. **1999**.

P. Toulhoat

Pierre Toulhoat est directeur de recherche au CEA Saclay et chef de projet au CNRS Institut des Sciences Analytiques*.

B. Grambow

Bernd Grambow est professeur à Subatech/ École des Mines de Nantes**.

E. Simoni

Éric Simoni est professeur à l'Université Paris 11, l'IN2P3 IPNO à Orsay***.

* CNRS-ISA, UFR de Chimie-Biochimie, UCB Lyon 1, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : pierre.toulhoat@univ-lyon1.fr

** 4 rue Alfred Kastler, BP, 44307 Nantes Cedex.
Courriel : grambow@subatech.in2p3.fr

*** Groupe de Radiochimie, 91400 Orsay Cedex.
Courriel : simoni@ipno.in2p3.fr

Comparaison des comportements chimiques du neptunium et du plutonium dans des eaux naturelles

Pierre Vitorge et Christophe Poinssot

Résumé Quelques généralités sur la chimie des actinides d'une part et sur la composition des eaux souterraines de sites géologiques candidats potentiels pour le stockage de déchets radioactifs d'autre part, permettent d'expliquer qualitativement la très faible solubilité d'actinides dans ces conditions. Une image plus précise est donnée à l'aide de diagrammes de Pourbaix qui montrent notamment la différence de comportement du plutonium et du neptunium, et une estimation de la stabilité de AnO_{2+x} (An = Np ou Pu). La solubilité du neptunium serait sensible à une perturbation oxydante, même amortie par le milieu géologique, en raison de l'oxydation de Np(IV) en Np(V), ce qui est cohérent avec les études américaines du site de Yucca Mountain. Ce ne serait pas le cas dans la formation géologique française du Callovo-Oxfordien, où le neptunium pourrait même être légèrement moins soluble que le plutonium en raison de la possible réduction de Pu(IV) en Pu(III) ; le transport de particules contaminées* à travers la couche argileuse y étant également *a priori* improbable. Quelques indications sont finalement données sur un des développements méthodologiques générés par de telles études en chimie : le calcul des coefficients d'activité.

Mots-clés **Actinides, diagrammes de Pourbaix, coefficient d'activité, déchets.**

Abstract **Comparing the chemical behaviours of Neptunium and Plutonium in natural ground-waters**
General comments are given on actinide chemistry and on the chemical compositions of the ground-waters in geological sites, that could be used for disposing radioactive wastes. These two pieces of information allow qualitative explaining of the very low solubilities of actinides in such conditions. This is more precisely shown on Pourbaix diagrams, typically for differences in the behaviours of Plutonium and Neptunium, and including the possible formations of AnO_{2+x} (An = Np or Pu). Even when regulated by the geologic medium, an oxidative perturbation would typically oxidise Np(IV) to Np(V), which is consistent with US studying Yucca Mountain. This type of oxidation is not specially expected in the French Callovo-Oxfordien geological formation, where Neptunium would even be slightly less soluble than Plutonium as a result of the possible slight reduction of Pu(IV) to Pu(III). Furthermore, contaminated particles are not likely to be carried through the clayey site. A few methodologies were set up for these chemical studies, and one of them is here finally outlined: calculating activity coefficients.

Keywords **Actinides, Pourbaix diagrams, activity coefficients, wastes.**

Les programmes de gestion de déchets radioactifs de haute (radio)activité dans différents pays ont conduit à étudier la chimie en solution et la solubilité des actinides, et plus généralement des radionucléides* à vie longue. L'une des options de gestion des déchets nucléaires consiste en effet à les stocker en milieu géologique profond, dans un site stable à l'abri de l'intrusion d'eau de surface. Le site de référence en France est aujourd'hui localisé dans une formation géologique de l'Est du Bassin Parisien composée d'argilite* du Callovo-Oxfordien. Il s'agit d'une roche poreuse saturée en eau (toute la porosité est remplie d'eau) et composée majoritairement d'argiles* consolidées par une matrice carbonatée dans laquelle les écoulements d'eau sont quasi inexistants et le transport des solutés par conséquent dominé par la diffusion. Le site est fortement réducteur (potentiel redox Eh < - 150 mV/ESH) traduisant l'absence d'oxygène dans le site. Afin de préciser et confirmer les propriétés de cette formation géologique, l'Andra procède actuellement au creusement du laboratoire de recherche souterrain de Meuse/Haute-Marne (site de Bure). Aux États-Unis, les Américains ont décidé en 2002 d'installer un stockage de combustibles nucléaires usés sur le site Yucca Mountain (Nevada) dans un milieu géologique bien différent. Il s'agit d'une roche composée de cendres volcaniques compactées appelée « tuff » qui est aujourd'hui insaturée (une partie de la porosité est remplie d'air et non d'eau) et légèrement oxydante, bien différent en ce sens du site de référence français. Afin de mettre en évidence l'importance de la chimie sur la mobilité des actinides, nous nous proposons dans cet article de comparer le comportement respectif du plutonium et du neptunium dans ces deux sites.

Dans un stockage, le vecteur d'une éventuelle dissémination des éléments radioactifs est l'eau souterraine qui va gouverner l'altération des colis de déchets et le transfert ultérieur des radionucléides. Afin de limiter le relâchement des radionucléides, les stockages sont conçus pour limiter les mouvements d'eau (choix d'un site peu perméable et non fracturé ou d'un milieu insaturé, utilisation de barrières successives pour minimiser l'arrivée d'eau et la

diffusion des radioéléments…). Évaluer la sûreté à long terme d'un stockage va donc nécessiter de comprendre et modéliser les différentes étapes de l'évolution du stockage à très long terme.

La migration des radionucléides en stockage est gouvernée par plusieurs processus concomitants :
- les réactions en phase aqueuse des radionucléides : hydrolyse, complexation, réactions d'oxydoréduction, qui détermineront les formes chimiques réellement présentes en solution (spéciation) ;
- la rétention des radionucléides aux interfaces solide/solution qui peut contribuer à ralentir considérablement le transfert des radionucléides ;
- et la diffusion des radionucléides dans le milieu poreux qui est gouvernée notamment par le gradient de concentration, la porosité et le coefficient de diffusion.

Nous nous focaliserons sur l'un de ces processus, à savoir la spéciation du plutonium et du neptunium en phase aqueuse.

Dans un stockage, les radionucléides vont être relâchés à faible vitesse du fait de la résistance intrinsèque des colis de déchets à l'altération : ils seront ainsi à l'état de trace dans le milieu géologique et ne modifieront pas la composition des solutions aqueuses. Il en va différemment pour les éléments majeurs contenus également dans les colis de déchets qui eux vont être relâchés en plus grande quantité. On considère donc deux situations complémentaires :
- l'environnement proche des colis pour lequel la composition des solutions va évoluer de manière complexe à partir de l'eau du milieu géologique et des éléments relâchés par les colis de déchets (silice, bore, sodium par exemple pour les colis de déchets vitrifiés) ;
- et l'environnement plus lointain pour lequel la composition ne sera pas modifiée par le stockage et correspondra à la composition de l'eau interstitielle* de la roche.

Dans les deux cas, la modélisation de la composition des eaux interstitielles dans les formations géologiques profondes est réalisée de manière satisfaisante par une approche thermodynamique basée sur la description des équilibres chimiques par la loi d'action de masse et la loi de Nernst (son équivalent pour les réactions d'oxydoréduction). Le chimiste doit ainsi prédire la stabilité thermodynamique des espèces pertinentes solubles, ce qui nécessite de connaître les enthalpies libres de réaction, $\Delta_r G$ (ou, ce qui est équivalent, les constantes d'équilibre et potentiel normaux de couples oxydoréducteurs) et les coefficients d'activité de réactions ($\Delta_r \ln\gamma$) dans les conditions de pression et température du milieu géologique. Toutefois, dans le proche environnement des colis thermiques, il peut être nécessaire de prendre explicitement en compte l'influence de la température sur la chimie des radionucléides.

La première partie de ce papier permettra de préciser la démarche utilisée pour la caractérisation du comportement des actinides en milieu géologique profond. Dans un deuxième temps, nous présenterons les propriétés chimiques des actinides, essentiellement reflétées par leur position dans le tableau de Mendeleïev. Enfin, nous nous intéressons plus spécifiquement aux réactions d'oxydoréduction, d'hydrolyse et, dans une moindre mesure, de complexation des actinides par les ions carbonate (CO_3^{2-}), les ions sulfate (SO_4^{2-}) et quelques autres anions durs dissous dans les eaux souterraines. Nous illustrerons par un seul exemple : la comparaison des comportements du neptunium et du plutonium à partir de diagrammes de Pourbaix*. Une difficulté a été de sélectionner les espèces chimiques pertinentes parmi les nombreuses publiées, alors qu'il est important que la communauté scientifique concernée arrive à un consensus sur les bases scientifiques et données numériques correspondantes permettant de modéliser le comportement des déchets radioactifs. On a ainsi réexaminé la façon dont sont interprétées des mesures expérimentales permettant de mettre en évidence ces espèces chimiques (analyse de sensibilité) et de déterminer leur stabilité (constantes d'équilibre) [1-5]. Un autre apport méthodologique de ces études concerne les coefficients d'activité que nous évoquerons, car il a fallu comparer des mesures faites dans des conditions (de force ionique) différentes.

Démarche pour l'étude de la géochimie des actinides en milieu profond

Dans un milieu géologique profond, on s'attend à trouver, contrairement aux environnements de surface, un milieu anoxique*, un pH supérieur à 6 (en raison de la présence d'anions basiques dans les carbonates et silicates) et des ions minéraux similaires à ceux qu'on peut trouver dans une eau minérale. Les eaux profondes sont ainsi souvent riches en carbonate comme en atteste l'omniprésence de la calcite (carbonate de calcium). Le système carbonate est constitué de deux couples acido-basiques selon les réactions :

$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_3^{2-} + 2\,H^+$$

La réactivité potentielle des ions carbonate requiert ainsi de s'intéresser à la stabilité relative des hydroxydes et complexes carbonate des ions actinide aux degrés d'oxydation 3 et 4.

Prédire l'évolution d'un stockage nécessite cependant de s'intéresser aussi à l'impact des perturbations oxydantes, à commencer par celle consistant à construire un éventuel stockage. En outre, pour appréhender au mieux la multiplicité des complexes pouvant se former, il est préférable de travailler dans les conditions chimiques permettant la meilleure détermination de la stœchiométrie et de la stabilité thermodynamique des différents complexes. Disposant ensuite des données thermodynamiques correspondantes, on peut prédire la spéciation de ces espèces dans les conditions d'environnement envisagées.

Chimie des actinides, cations durs

La position des actinides dans la classification périodique (*figure 1*) explique naturellement leurs propriétés chimiques. Ainsi les actinides (An) U, Np, Pu et Am peuvent être préparés en solution aqueuse aux degrés d'oxydation 3, 4, 5 et 6 sous la forme d'ions An^{3+}, An^{4+}, AnO_2^+ et AnO_2^{2+} respectivement. Naturellement, la stabilité relative de chacun de ces degrés d'oxydation varie notablement d'un élément à l'autre. A chaque degré d'oxydation par contre, l'ion actinide formé (An^{z+} ou $AnO_2^{(z-4)+}$) a un comportement analogue d'un élément à l'autre car sa réactivité dépend essentiellement du rapport charge/rayon de l'ion. Le plus souvent, les ions actinide ou lanthanide de même charge ont la même géométrie et des tailles très voisines ; ils forment des complexes (et hydroxydes) de même stœchiométrie et de stabilités similaires, et sont ainsi analogues chimiques (en dehors donc des réactions d'oxydoréduction). En solution aqueuse, seuls les ligands assez électronégatifs déplacent l'eau de la sphère de coordination des cations actinide ; ils ne forment pas de complexe stable avec les ligands mous

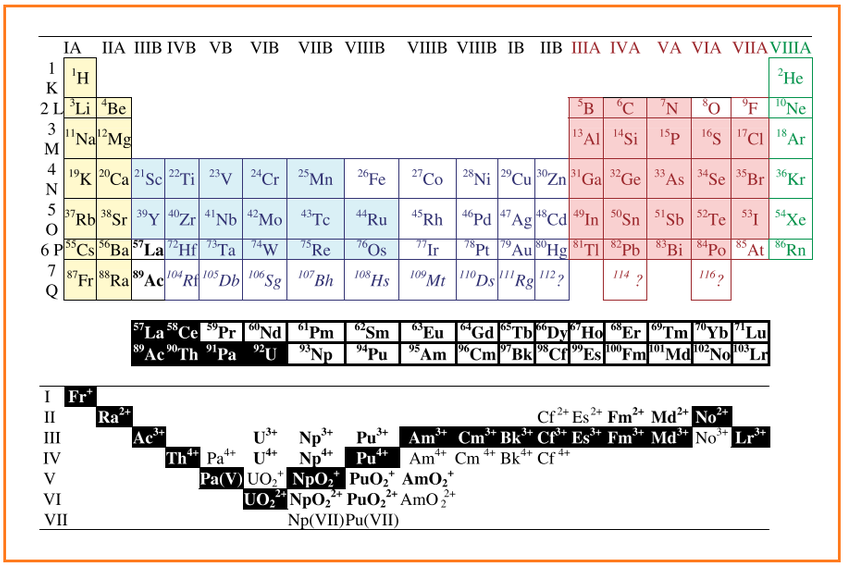


Figure 1 - Les actinides dans le tableau de Mendeleïev.

Les stabilités relatives des divers degrés d'oxydation des actinides, corrélées à leur position dans la classification périodique, sont reprises dans le tableau du bas. Sur le tableau du haut, les colorations indiquent les éléments qui suivent les règles simples quant à leur degré d'oxydation maximal (même nombre d'électrons que le gaz rare précédent). Dans le tableau du bas, on a reporté les ions les plus stables (en blanc sur fond noir) ou stables (en gras), ou peu stables mais détectables (en petit) en solution aqueuse, pour les éléments de la dernière ligne de la classification périodique.

Comparaison de la chimie en solution du neptunium et du plutonium

Les actinides au même degré d'oxydation ont des comportements chimiques analogues, mais les stabilités relatives de chacun de leurs degrés d'oxydation diffèrent ; ceci explique les ressemblances et différences entre les diagrammes de Pourbaix (*figure 2*). Les réactions de complexation en solution aqueuse sont toujours en concurrence avec l'hydrolyse des actinides aux différents degrés d'oxydation : dans des eaux souterraines réductrices, les formes solubles du plutonium et du neptunium sont au degré d'oxydation 4, et pour le plutonium, éventuellement 3. Comme les cations Pu^{4+}, Np^{4+} et Pu^{3+} sont très chargés, ils réagissent facilement pour former les hydroxydes solubles ($Pu(OH)_4(aq)$ et $Np(OH)_4(aq)$, éventuellement Pu^{3+}, $PuOH^{2+}$ et $Pu(OH)_2^{+}$) (*figure 2*), mais aussi pour précipiter ou se fixer sur des surfaces minérales. Le bilan de toutes ces réactions chimiques concurrentes est une faible solubilité (*figure 3*) et une faible mobilité des actinides aux degrés d'oxydation 3 et 4. Ainsi, qui seraient susceptibles de former des liaisons à caractère ionique moins marqué. Ces caractéristiques font classer les ions des lanthanides et actinides parmi les cations durs et expliquent que leur réactivité vis-à-vis des anions durs varie généralement dans l'ordre de leur charge effective :

$$An^{4+} >> AnO_2^{2+} > An^{3+} >> AnO_2^{+}$$

puisque que dans $AnO_2^{(z-4)+}$, la charge effective de An est voisine de z - 3 (celle de O étant de l'ordre de - 0,5) et que les ions les plus chargés ont des rayons ioniques légèrement plus faibles. Compte tenu de leur réactivité et de leur abondance dans les eaux souterraines, les principaux anions inorganiques à prendre en compte sont HO^{-}, CO_3^{2-} ainsi que, peut-être, SO_4^{2-}. D'autres espèces oxy-soufrées sont vraisemblablement assez réactives vis-à-vis des actinides, tout en étant impliquées dans les mécanismes de régulation des conditions oxydoréductrices d'eaux souterraines ($S_2O_3^{2-}$ par exemple) ; mais elles sont métastables et ne devraient pas avoir d'impact sur les conditions d'équilibre du site géologique d'accueil (loin du stockage éventuel).

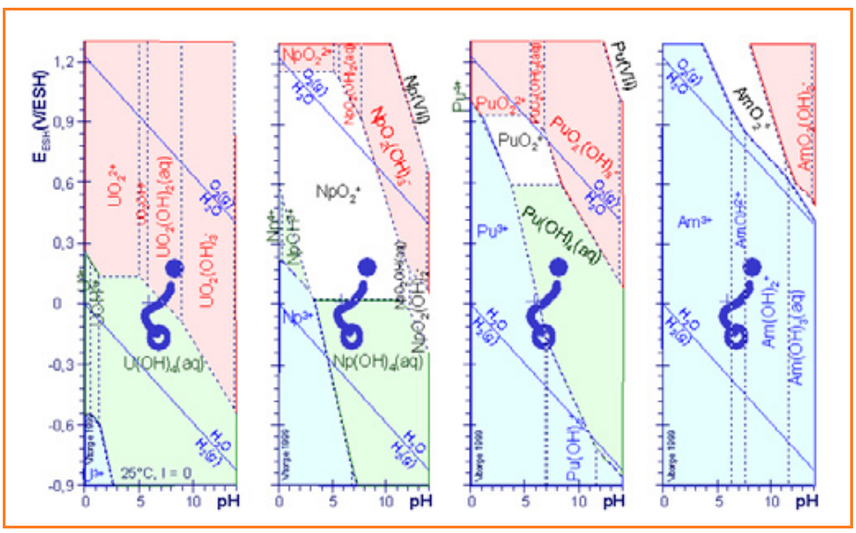


Figure 2 - Diagrammes de Pourbaix aux faibles concentrations d'actinides.

Ces diagrammes de prédominance (E_{ESH}, pH) résument la chimie en solution (hydrolyse, oxydoréduction) et permettent de comparer les domaines de stabilité de leurs divers degrés d'oxydation, plus en détail que les indications de la *figure 1*. Ces domaines ont des formes assez voisines, tout en étant décalés verticalement les uns par rapport aux autres. Ceci illustre l'analogie de leur comportement vis-à-vis de l'hydrolyse, contrairement à l'oxydoréduction : dans la série U, Np, Pu, Am, le domaine de stabilité du degré d'oxydation 3 augmente constamment, celui du 6 décroît, alors que celui du 5 passe par un maximum pour le neptunium. C'est le neptunium et le plutonium qui ont la chimie la plus compliquée (domaines de stabilité importants pour plusieurs degrés d'oxydation) ; de plus, pour ce dernier, vers pH 1 et 0, PuO_2^{+} et Pu^{4+} dismutent en Pu^{3+} et PuO_2^{2+}. Le domaine de Pu^{4+} n'apparaît pas car le diagramme est tracé à force ionique nulle (I = 0) en milieu non complexant ; mais la complexation ou l'augmentation de la force ionique stabilise Pu(IV). On a indiqué les conditions chimiques d'eaux souterraines du site américain de Yucca Mountain (●) et du Callovo-Oxfordien français (○). Le gros trait bleu (qui d'ailleurs relie ces points) représente une arrivée et la mise à l'équilibre d'eau oxydante sur un minerai d'uranium en présence de fer, soufre et sélénium, modélisée avec le code IMPACT [7]. Les domaines de chaque degré d'oxydation sont de couleurs différentes : 3 en bleu, 4 en vert, 5 en blanc et noir et 6 en rose. Ces diagrammes sont tracés avec des données thermodynamiques que nous avons contribué à sélectionner pour l'AEN-TDB [3], complétées par d'autres, souvent estimées par analogie [5, 8]. La précision des constantes d'équilibre les mieux connues est de l'ordre de 0,01 unité $\log_{10}$ (soit à 25 °C : 0,06 kJ.mol^{-1} ou 0,6 mV) ; le plus souvent, elle n'est pas meilleure que 0,1 à 0,3 unité $\log_{10}$. E_{ESH} est le potentiel d'oxydoréduction de la solution aqueuse, mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

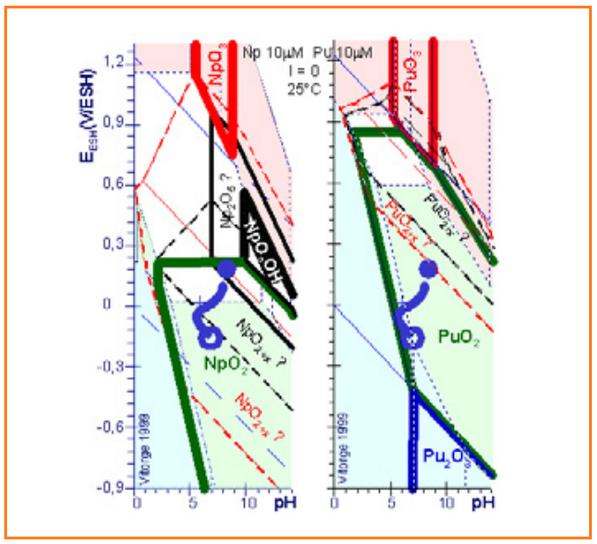


Figure 3 - Diagrammes de Pourbaix incluant la précipitation d'actinides.

Le domaine de stabilité du solide de stœchiométrie AnO_2 est plus grand pour An = Pu que pour Np, ce dernier est ainsi généralement plus soluble, en particulier plus sensible à l'oxydation. Aux diagrammes des espèces solubles (*figure 2* dont on a supprimé le nom des espèces solubles pour ne pas trop surcharger la figure), on a rajouté les solides (traits gras) fraîchement précipités, amorphes ou microcristallins (µcr) contrôlant effectivement la solubilité à température ambiante. Nous les avons nommés par des formules n'indiquant généralement que la stœchiométrie An/O (l'activité d'eau étant constante, elle peut n'être qu'implicite dans l'écriture des équilibres, ce qui justifie cette notation), sans différencier donc O de $(HO)_2$ ($2\ HO^- = O^{2-} + H_2O$) ; la quantité d'eau effectivement présente dans ces phases solides n'est d'ailleurs pas toujours connue. Il est possible que NpO_2OH(s) évolue en Np_2O_5(cr) (traits continus moins épais) + H_2O. La stabilité hypothétique de AnO_{2+x}(s) (traits tirets gras) est estimée par analogie (*figure 5*) en y supposant la forme oxydée du métal au degré d'oxydation 6 (pointillés noirs) ou 5 (rouge). Le résultat pour Np serait un très grand domaine de stabilité de NpO_{2+x}(s), plus grand que celui de Np_2O_5(cr), ce qui, à notre connaissance, n'est pas l'interprétation habituelle des mesures de solubilité à température ambiante : la précipitation de AnO_{2+x}(s) est peut-être trop lente pour être observable en laboratoire à température ambiante. En effet, comme pour d'autres cations hydrolysables, plusieurs phases solides, souvent mal cristallisées et difficiles à caractériser, peuvent contrôler la solubilité d'actinides à température ambiante : ce sont ces phases là qui sont représentées sur cette figure, alors que la plus stable ne se prépare qu'à haute température. Sa cinétique de dissolution est sans doute trop lente à basse température en raison de fortes liaisons métal-oxygène et de ligands HO^- ou O^{2-} pontants qui doivent bloquer la structure solide dans des configurations métastables à température ambiante.

même en cas de lixiviation*, neptunium et plutonium sont bien confinés en milieu réducteur. Une perturbation oxydante, même amortie par le milieu naturel, oxyde Np(IV) en NpO_2^+, alors qu'elle n'augmente pas la mobilité du plutonium (*figure 3*). NpO_2^+ étant peu chargé, cette espèce est moins réactive ; ce qui explique ses plus grandes solubilité et mobilité. Il n'y a pas d'analogue naturel de NpO_2^+ (ni de PuO_2^+).

A une pression partielle de gaz carbonique de l'ordre de celle qu'on trouve dans les eaux souterraines profondes (0,01 atm) et en milieu réducteur, la complexation des actinides par les ions carbonate a peu d'influence ; par contre, les ions carbonate complexent les actinides aux degrés d'oxydation 5 et 6, ce qui a tendance à augmenter leurs mobilité et solubilité [1-5]. A notre connaissance, cette différence entre cations An^{z+} et $AnO_2^{(z-4)+}$ n'a pas vraiment d'explication simple ; par ailleurs, on manque de données fiables sur des complexes hydroxo-carbonate de U(IV), Np(IV) et Pu(IV).

Des solides mal cristallisés métastables peuvent, à température ambiante, contrôler la « solubilité » d'actinides. Les géologues trouvent bien dans la nature des minéraux très anciens, non équilibrés avec leur milieu. En fait, cette « solubilité » est ainsi bloquée sur une valeur plus haute que la solubilité théorique à l'équilibre (inatteignable donc) dont on a ainsi une limite supérieure qui, en milieu réducteur, est déjà suffisamment basse pour suffire aux évaluations de sûreté. En milieu réducteur et vers pH 7 à 8, ces limites hautes des solubilités du neptunium et du plutonium sont très faibles ($10^{-9,5}$ mol.L^{-1}), alors que le neptunium est bien plus sensible à une oxydation (*figure 4*). Pu(IV) peut être réduit également en espèces dissoutes $(Pu(OH)_2)^+$ et $PuOH^{2+}$), ce qui augmente donc aussi sa solubilité. L'augmentation de la température pourrait ainsi diminuer les solubilités à prendre en compte en raison de l'accélération de la précipitation de solides plus stables, voire de la diminution du pouvoir solvatant de l'eau, mais d'autres phénomènes peuvent aboutir à l'effet inverse.

On cherche aussi à mettre en évidence des solides se formant naturellement et pouvant piéger des radionucléides en surface (sorption) ou en formant des solutions solides.

La stabilité éventuelle de PuO_{2+x} a récemment été l'objet de nombreuses discussions ; or on peut très bien proposer des estimations de la stabilité de AnO_{2+x} (An = Np, Pu ou Am) simplement à l'aide de cycles thermodynamiques et d'analogies (avec An = U) courantes en chimie des actinides (*figures 3* et *5*). Sur le diagramme de Pourbaix (*figure 3*), la position de la frontière entre les domaines de PuO_2(s) et PuO_{2+x}(s) correspond à une réaction d'hydrolyse et d'oxydoréduction, alors que les actinides n'ont un comportement analogue (à l'exception près de Pa(V)) que lorsqu'ils sont au même degré d'oxydation. Pour contourner cette difficulté, on a utilisé un cycle thermodynamique faisant intervenir des réactions d'oxydoréduction connues, et des réactions uniquement d'hydrolyse analogues donc, pour les actinides en question. Pour cela, on a supposé que dans PuO_{2+x}(s) la forme oxydée de Pu est au degré d'oxydation 6 ou 5 (*figure 5* (a) ou (b) respectivement). Ainsi, comme il n'y a pas de donnée thermodynamique sur PuO_{2+x}, nous avons écrit sa dissolution sans échange d'électron pour estimer le Δ_rG correspondant, par analogie avec UO_{2+x} (*figure 5*). Décomposer MO_{2+x}(s) en composés simples de degrés d'oxydation entiers (*figure 5* : 4 en vert et 6 en rouge (a) ou 5 en mauve (b)) suppose que dans la matrice solide, ces composés simples sont bien caractéristiques et se retrouvent dans des solides différents ; la coordination caractéristique de U(VI) vient effectivement d'être mise en évidence dans UO_{2+x}(cr) [6]. Nous avons utilisé des données de solubilité à 25 °C pour UO_2, alors que les seules données disponibles pour UO_{2+x} ont été déterminées à haute température, ce qui conduit à exagérer le domaine de stabilité de PuO_{2+x}. Inversement, en raison de la plus grande stabilité de Pu(V) par rapport à U(V), il est vraisemblable que PuO_{2+x} soit composé de Pu(V), alors que c'est U(VI) dans UO_{2+x} [6].

Développement de bases de données thermodynamiques

Les données publiées sur la chimie des actinides étaient insuffisantes et souvent contradictoires quand, il y a plus d'une vingtaine d'années, les études relatives à la gestion des déchets ont nécessité de prédire la spéciation des actinides en milieu géologique.

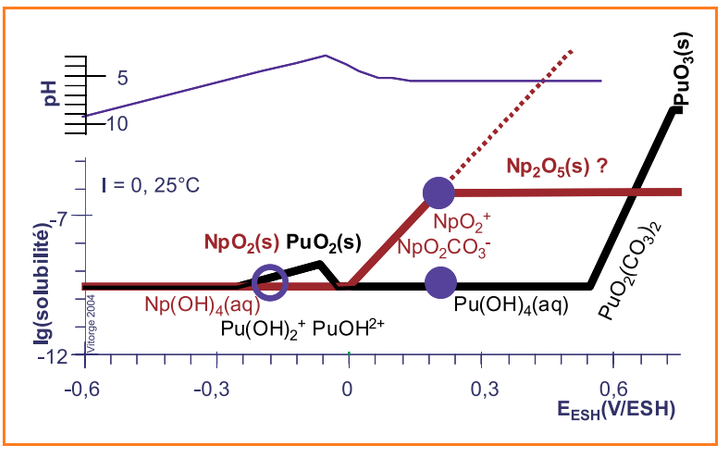


Figure 4 - Solubilité du neptunium et du plutonium.
Le neptunium devient nettement plus soluble que le plutonium si le milieu n'est pas assez réducteur (autrement dit si le potentiel d'oxydoréduction E_{ESH} augmente). La figure est tracée à l'aide de données tirées des mêmes sources que pour la *figure 3*, pour le pH indiqué sur la courbe du haut et P_{CO2} correspondant aux conditions chimiques fréquentes des eaux souterraines (ici 0,01 atm quand pH < 9), incluant les conditions repérées (en bleu) sur les diagrammes de Pourbaix (*figure 2*). Sont ainsi indiquées les conditions chimiques d'eaux souterraines du site américain de Yucca Mountain (●) et du laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (○). Le gaz carbonique étant acide ($CO_2 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_3^{2-} + 2\ H^+$), il génère majoritairement l'ion bicarbonate, HCO_3^-, dans les eaux souterraines ; mais c'est l'ion carbonate, CO_3^{2-}, plus réactif qui y complexe les actinides. Les solides sont écrits en gras au-dessus des courbes de solubilité et les espèces solubles sont écrites en dessous. Nous ne sommes pas certains qu'il existe vraiment des résultats expérimentaux validant le contrôle, à basse température, de la solubilité par Np_2O_5(s). Ce n'est que récemment qu'on a vérifié expérimentalement que Np(IV) et Pu(IV) ont un même minimum de solubilité ($10^{-9,5}$ mol.L^{-1}), des résultats plus anciens proposant une solubilité plus élevée pour Np(IV) (un peu moins de 10^{-8} mol.L^{-1}) ; mais il s'agissait, à notre avis, de la limite de détection des comptages α de ^{237}Np, en raison de sa relativement faible radioactivité.

Ainsi, la première difficulté a été de sélectionner les espèces chimiques pertinentes parmi les nombreuses publiées. Il a fallu réévaluer les données thermodynamiques disponibles en s'intéressant à la manière dont avaient été interprétées les mesures expérimentales ayant mis en évidence ces espèces chimiques (analyse de sensibilité), et déterminer leur stabilité (constantes d'équilibre). Le projet Thermochemical Data Base (TDB) de l'AEN-OCDE* a ainsi su organiser la sélection et l'évaluation d'un ensemble de données cohérentes sur la base des mesures expérimentales publiées [1-3]. Ce projet a cherché à interpréter chaque système chimique à l'équilibre par un seul modèle (ensemble d'espèces chimiques) cohérent avec l'ensemble des résultats publiés, en réinterprétant au besoin ces derniers. Il a ainsi permis d'éliminer des bases de données les espèces introduites à tort qui pourraient conduire à une augmentation de la solubilité calculée, et donc de la migration des radionucléides. Le travail réalisé dans ce projet a toutefois des limites dans la mesure où il ne peut travailler que sur les connaissances existantes et sur les mesures publiées. C'est pourquoi des données manquent encore ou quelques autres sont contradictoires ; on peut toutefois les estimer par analogie, ou du moins calculer un majorant de la stabilité d'une espèce [3, 5]. Au-delà de ce travail de sélection et de revue critique, cette démarche a également permis d'initier le développement de programmes expérimentaux au CEA ou dans le monde de la recherche académique visant à acquérir les données thermodynamiques manquantes.

La seconde difficulté a concerné les corrections de force ionique indispensables pour comparer des données entre elles et extraire des données thermodynamiques standard à force ionique nulle. En effet, l'influence de la force ionique est souvent significative sur les mesures potentiométriques, par exemple les mesures de pH (il n'existe pas d'ailleurs de convention internationale pour mesurer le pH dans des solutions concentrées 0,1 à 3 M). On a dans ce but, validé la formule semi-empirique TIS (SIT en anglais) pour corriger des effets de force ionique (*figure 6*). Elle réalise un compromis entre simplicité et précision. Les raisons sous-jacentes à ceci ne sont pas complètement élucidées aujourd'hui, tant est grand le nombre de phénomènes physiques nécessaires pour modéliser l'hydratation dans l'eau liquide ; sans doute la formule en question prend-elle en compte, à travers un seul paramètre ajusté par paire d'ions (de charges opposées), plusieurs effets corrélés. Il y a donc lieu de valider expérimentalement son utilisation, ce que nous avons particulièrement contribué à faire pour l'uranium et des transuraniens*.

Conclusion

La géochimie des actinides est un vaste champ de recherche à part entière qui se caractérise par des conditions d'environnement très spécifiques auxquels elle s'intéresse : milieu réducteur, pH proche de 7, multitude des complexants inorganiques possibles (hydroxyde, carbonate, sulfate, phosphate…), complexité du milieu considéré. Ce pan de la chimie des actinides a connu un certain essor dans les vingt dernières années sous l'impulsion des études liées au stockage des déchets radioactifs en milieu géologique profond, que ce soit dans les aspects les plus théoriques (coefficients d'activité), expérimentaux (acquisition de données nouvelles) ou dans l'intégration des données (bases de

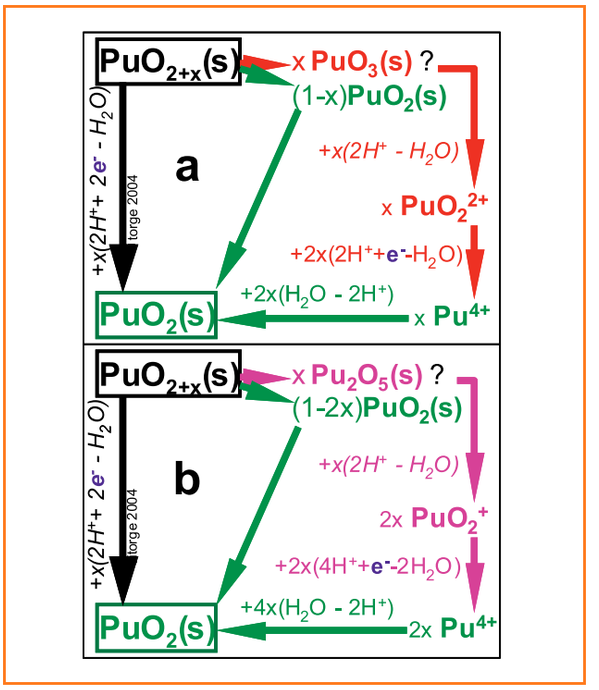


Figure 5 - Cycles thermodynamiques pour estimer la stabilité de PuO_{2+x}.

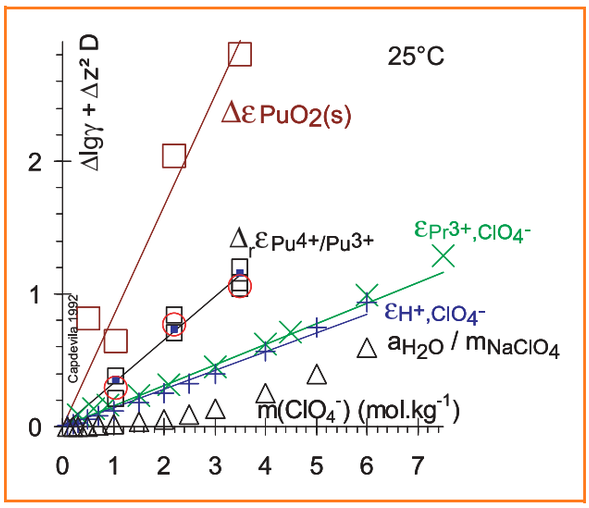


Figure 6 - Coefficient d'activité de Pu^{4+}.
Cette figure illustre que la formule TIS (log $\gamma_i = -z_i^2 D + \varepsilon_{i,j} m_j$) rend compte du coefficient d'activité d'un cation aussi chargé que Pu^{4+} jusqu'à une concentration aussi élevée que 4 mol.kg^{-1} ; et d'autre part, que les coefficients empiriques $\varepsilon_{i,j}$ sont transférables : les valeurs $\Delta_r\varepsilon$, mesurées de différentes façons, se recoupent quand on les compare à l'aide de cycles thermodynamiques.
γ_i et z_i sont le coefficient d'activité et la charge de l'ion i, m_j est la concentration molale (mol.kg^{-1}) de l'ion majoritaire de charge opposée à z_i, $D = 0{,}509\ I_m^{1/2}/(1 + 1{,}5\ I_m^{1/2})$ à 25 °C, est un terme de Debye-Hückel, I_m la force ionique molaire et $\varepsilon_{i,j}$ un coefficient empirique supposé constant, ce qui se vérifie puisque (log $\gamma_i + z_i^2 D$) varie linéairement avec m_j ($j = ClO_4^-$ ici et nous notons $\varepsilon_i = \varepsilon_{i,ClO_4^-}$) pour les exemples représentés sur cette figure.
$\Delta\varepsilon_{PuO_2(s)}$ ($= \varepsilon_{Pu^{4+}} + (2 + n)(\log a_{H_2O})/m - 4\ \varepsilon_{H^+}$) (□) et $\Delta_r\varepsilon_{Pu^{4+}/Pu^{3+}}$ ($= \varepsilon_{Pu^{3+}} - \varepsilon_{Pu^{4+}}$) ont été déduits de mesures respectivement du produit de solubilité de $PuO_2{,}nH_2O$(µcr) [9] et du potentiel normal d'oxydoréduction de Pu^{4+}/Pu^{3+} [10] à 25 °C (□), interpolé à 25 °C (■) à partir de mesures comprises entre 5 et 50 °C et, pour validation, déduit du cycle thermodynamique (○) $\Delta_r\varepsilon_{Pu^{4+}/Pu^{3+}} = \varepsilon_{Pu^{3+}} - \Delta\varepsilon_{PuO_2} - 4\ \varepsilon_{H^+} + (2 + n)(\log a_{H_2O})/m$, où $\varepsilon_{Pu^{3+}}$ ($\approx \varepsilon_{Pr^{3+}}$) est estimé par analogie avec un lanthanide de rayon voisin, $\varepsilon_{Pr^{3+}}$; ε_{H^+} et a_{H_2O} sont déduits de mesures indépendantes.

données cohérentes et validées). Bien qu'il reste encore de nombreuses incertitudes, le niveau de connaissance atteint est suffisant pour connaître la spéciation des actinides avec la précision nécessaire. Cette démarche structurante pour la recherche a été stimulée par la difficulté de faire des prédictions à plusieurs dizaines ou centaines de milliers d'années. Elle peut servir aujourd'hui de modèle pour d'autres champs d'application comme les études environnementales.

Références

[1] Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., Wanner H., *Chemical thermodynamics of uranium*, OCDE AEN, Data Bank Issy-les-Moulineaux, **1992** (www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/uranium.pdf).
[2] Silva R., Bidoglio G., *Chemical thermodynamics of americium*, OCDE AEN, Data Bank Issy-les-Moulineaux, **1995** (www.nea.fr/html/dbtdb/pubs/americium.pdf).
[3] Lemire R., Fuger J., Nitsche H., Potter P., Rand M., Rydberg J., Spahiu K., Sullivan J., Ullman W., Vitorge P., Wanner H., *Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium*, OCDE AEN, Data Bank Issy-les-Moulineaux & Elsevier Science Publishers Amsterdam B.V., **2001**.
[4] Vitorge P., *Techniques de l'ingénieur*, Paris, BN3520 et form. BN3520, **1999**.
[5] Vitorge P., Capdevila H., *Radiochim. Acta*, **2003**, *91*, p. 623.
[6] Conradson S., Manara D., Wastin F., Clark D., Lander G., Morales L., Rebizant J., Rondinella V., *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, p. 6922.
[7] Jauzein M., André C., Margrita R., Sardin M., *Geoderma*, **1989**, *44*, p. 95.
[8] Vitorge P., Capdevila H., Maillard S., Fauré M.-H., Vercouter T., *J. Nuclear Sc. Techno. Supplement*, **2002**, *3*, p. 713.
[9] Capdevila H., Vitorge P., *Radiochim. Acta*, **1998**, *82*, p. 11.
[10] Capdevila H., Vitorge P., *Radiochim. Acta*, **1995**, *68*, *1*, p. 51.

P. Vitorge

C. Poinssot

Pierre Vitorge*
est chercheur au CEA Saclay[1] et au sein de l'UMR 8587[2].

Christophe Poinssot**
est chef du Service d'études du comportement des radionucléides (SECR) au CEA Saclay[1] et membre de l'UMR 8587[2].

* Courriel : pierre.vitorge@cea.fr
http://www.vitorge.name/pierre/
** Courriel : christophe.poinssot@cea.fr
1 CEA, Direction de l'Énergie nucléaire, Saclay Département de Physico-Chimie/SECR, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
2 Unité Mixte de Recherche CEA-Université d'Évry-CNRS « Analyse & Environnement », (même adresse).
Site web : http://www.univ-evry.fr/PagesHtml/laboratoires/LAE/

ORPHACHEM est une société spécialisée dans la synthèse à façon de composés organiques. Elle réalise notamment des principes actifs (essais cliniques), des intermédiaires de synthèse, des substances de référence, des molécules marquées aux isotopes stables, des métabolites et des impuretés de synthèse. Les laboratoires sont équipés de réacteurs d'une capacité allant jusqu'à 20 litres et son équipe est constituée d'un personnel hautement qualifié. N'hésitez pas à nous contacter pour toute demande (le devis est gratuit).
Adresse : ORPHACHEM ZATE INSERM U484 rue Montalembert B.P.184 63005 Clermont-ferrand Cedex
Contact : Mr LEGAILLIARD Joël tel: 04-73-27-29-52 Fax: 04-73-27-98-61
E-mail: legaillard@ inserm484.u-clermont1.fr

Le stockage spécifique des déchets nucléaires de haute activité et à vie longue

Les actinides mineurs

Jean-Pierre Coutures, Catherine Fillet et Gilbert Blondiaux

Résumé Le réseau de laboratoires français NOMADE a entrepris l'étude de matériaux nouveaux, susceptibles d'être utilisés pour le conditionnement des déchets radioactifs. Quatre céramiques ont été sélectionnées pour des études approfondies : la britholite (fluorophosphate de calcium), le phosphate-diphosphate de thorium, une solution solide de brabantite et de monazite, la zirconolite. A ce jour, l'insertion de plutonium (considéré comme modèle d'élément actinide) a été effectuée dans les deux dernières de ces matrices, dans le laboratoire chaud(1) Atalante (CEA Marcoule). Les propriétés à long terme de ces quatre matrices ont été caractérisées par deux études majeures : d'une part, la lixiviation en fonction du pH et de la température, et d'autre part, le comportement sous irradiation (étude encore en cours). Les résultats offrent des perspectives positives en ce qui concerne une possibilité ultérieure d'utilisation en tant que matrice-hôte pour les actinides présents dans les déchets haute activité et à vie longue.

Mots-clés **Matériaux, conditionnement, actinides.**

Abstract **New matrices to host the actinide elements of the high activity and long life radioactive waste**
In NOMADE, the French laboratories network, a study of new materials for the conditioning of radioactive waste is being carried out. Four ceramic materials have been selected for in depth studies: britholite (calcium fluorophosphate), thorium phosphate-diphosphate, a solid solution of monazite and brabantite, zirconolite. Today, the insertion of plutonium (as a model actinide element) has been realized in the two last matrices in the Atalante hot laboratory. The matrices have been characterized by studies of their long term properties with two major investigations: the leaching properties as a function of pH and temperature on one hand and the behaviour under irradiation, still under study, on the other. The results which are promisely show the characteristics of these matrices to be appropriate for possible future large scale use as hosts to actinide elements present in the « high activity long lived » radioactive waste.

Keywords **Materials, host-matrices, actinides.**

L'industrie nucléaire génère des déchets radioactifs dont la nature et l'activité dépendent de leur provenance : filière énergétique proprement dite, médicale, militaire. La gestion de ces déchets constitue une préoccupation majeure dans l'optique de la préservation de l'environnement avec un rôle important de l'opinion publique sur ce sujet particulièrement sensible. Pour notre pays, l'enjeu est considérable. En effet, l'énergie nucléaire représente 75 % de la production totale d'électricité, concourant ainsi de façon très significative à notre indépendance énergétique. A court et moyen terme, le nucléaire fission est une énergie difficilement remplaçable, et dans ce contexte où l'économie, la politique et l'opinion publique interviennent, il est impératif de trouver des solutions acceptables pour le citoyen au niveau du devenir des déchets nucléaires.

Les États-Unis et le Canada ont axé leur politique en privilégiant le stockage direct des combustibles irradiés, évitant ainsi tout retraitement, tandis que la France met en œuvre le retraitement permettant de recycler uranium et plutonium et conditionne les déchets ultimes (produits de fission, actinides (An) mineurs) dans une matrice vitreuse (verre R7T7 mis en œuvre industriellement par la COGEMA à La Hague). Dans notre pays, d'autres voies sont également explorées comme la séparation poussée permettant de séparer tant les produits de fission comme ^{129}I et ^{135}Cs que les actinides mineurs (^{237}Np, ^{241,243}Am, ^{245,246}Cm) afin de pouvoir transmuter ces derniers (^{129}I et ^{135}Cs n'étant pas efficacement transmutables). La physique de la transmutation est connue, mais dans l'hypothèse où cette technologie ne pourrait pas techniquement ou économiquement aboutir, le stockage spécifique constitue la solution alternative qui devra obligatoirement être mise en œuvre pour l'iode et le césium, voire le curium. Afin de limiter au maximum les risques de contamination, les matrices devront être disposées dans des containeurs en acier (les colis), pouvant être stockés de manière réversible ou irréversible en sites géologiques profonds (argile*, granit).

La définition et l'étude de nouvelles matrices de conditionnement est un des programme du GdR NOMADE (voir *encadré*), qui s'inscrit dans le cadre de la loi de 1991*. L'objectif recherché est d'assurer, sur de très longues durées en situation de stockage définitif, un confinement des éléments

Le GdR NOMADE (NOuveaux MAtériaux pour DEchets)

Afin de répondre aux objectifs de la loi de 1991 et de prendre en compte la problématique des déchets nucléaires HAVL* comme les actinides mineurs, l'iode et le césium, le CEA, le CNRS, EDF et la COGEMA se sont associés et ont constitué en 1998 le Groupement de Recherche (GdR) NOMADE qui a été créé le 1er janvier 1999. Ce GdR a été renouvelé au 1er janvier 2003 et se termine le 31 décembre 2006. Du point de vue du CNRS, il est intégré dans le programme interdisciplinaire PACE*.

Ses activités, coordonnées de façon complémentaire entre les laboratoires du CEA et de la communauté académique, ont concerné des actions ciblées de recherche sur les matériaux, tant pour le conditionnement spécifique que pour les cibles de transmutation, et des actions transversales visant à donner des outils d'évaluation des potentialités des matrices (outils de caractérisation, données thermodynamiques sur solides et solutions, comportement sous irradiation externe, radiolyse, lixiviation*/gels d'interface, modélisation, comportement de l'hélium).

De part la diversité des problématiques étudiées, NOMADE est un GdR fondamentalement pluridisciplinaire intégrant des chimistes, des physiciens et des géologues, tant expérimentateurs que modélisateurs. Les équipes NOMADE sont issues côté CNRS de cinq départements (IN2P3, Sciences chimiques, Sciences physiques et mathématiques, Sciences pour l'ingénieur et Sciences de l'Univers), et côté CEA, de la Direction de l'Énergie nucléaire et de celle des Sciences de la matière. Depuis sa création, avec un budget annuel moyen (hors salaire) de 381 150 € HT, le GdR a soutenu, sur propositions de recherches, des équipes d'une quarantaine de laboratoires CNRS et d'une quinzaine de laboratoires CEA, et de façon parfois récurrente.

La vie scientifique est organisée autour d'ateliers thématiques et des journées plénières permettent de suivre les actions soutenues et de réorienter selon les cas certaines activités.

J.-P. Coutures

à vie longue qui ont été isolés par l'opération de séparation poussée. Les travaux ont porté essentiellement sur le confinement des actinides mineurs (neptunium, américium et curium), principaux contributeurs à l'inventaire radiotoxicologique, et des produits de fission à vie longue comme l'iode, le césium et le technétium. Le *tableau I* donne les principales caractéristiques de ces déchets nucléaires de forte activité.

Tableau I - **Flux et caractéristiques des radionucléides à confiner pour un combustible de référence.**
(a) Complément ^{127}I (isotope stable), ^{131}I (période* de 8 jours) et très faible quantité dans le combustible ; (b) ^{133}Cs isotope stable : abondance 42,3 %, ^{134}Cs : abondance 1,4 % et période 2,06 ans ; (c) Cm Z > 246 : abondance 1,06 %.

Élément	I (a)	Cs (b)		Tc	Np	Am		Cm (c)		
	^{129}I	^{135}Cs	^{137}Cs	^{99}Tc	^{237}Np	^{241}Am	^{243}Am	^{244}Cm	^{245}Cm	^{246}Cm
Flux/an (kg)	184	2 770		872	489	540		70		
Période (an)	$1{,}57\ 10^7$	$2{,}3\ 10^6$	30,3	$2{,}1\ 10^5$	$2{,}14\ 10^6$	432,7	7 370	18,1	8 500	4 760
Abondance (%)	80,7	14,1	42,2		100	63,2	36,63	91,29	6,25	1,4
P_{th} (W/g)		$3{,}85\ 10^{-7}$	0,417		$2{,}08\ 10^{-5}$	0,074		2,62		

La politique du Groupement de Recherche

Pour les matrices, tant pour les An mineurs que les produits de fission, la politique de recherche du GdR a été articulée autour de deux étapes.

La première, dite de « faisabilité scientifique », a consisté à élaborer et à tester différentes matrices de confinement dans le but d'opérer une première sélection sur les critères suivants :

- incorporation du simulant du radionucléide* (terre rare pour les actinides, isotopes stables comme ^{127}I et ^{133}Cs pour les produits de fission) dans la structure cristalline étudiée, à hauteur environ de 10 % en masse ;
- élaboration au stade du laboratoire et à l'échelle de quelques grammes de matériaux homogènes (verres, céramiques) ;
- durabilité chimique élevée de l'ordre de 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} en régime de vitesse initiale sous eau.

La seconde, dite de « faisabilité technique », appliquée sur une sélection de matrices dégagée à l'issue de la première étape, s'articule autour des axes suivants :

- quantification des performances de confinement sous auto-irradiation (grâce notamment à des expériences en milieu radioactif avec du plutonium 238) ;
- étude de sensibilité des propriétés des matrices à la pureté des flux de radionucléides séparés et aux fluctuations du procédé d'élaboration ;
- évaluation de la transposition des procédés d'élaboration à une échelle industrielle et réflexion sur le concept de colis associé ;
- évaluation de la durabilité chimique des matrices à long terme.

Un point important a également été abordé : la possibilité d'incorporer des poisons neutroniques (Gd, Hf, Cd), si nécessaire, pour maîtriser les risques d'accident de criticité*. Six matrices ont reçu le label de matrices performantes : l'iodoapatite vanadoplombeuse pour le stockage de l'iode, la hollandite pour le césium et les actinides mineurs, la britholite, la solution solide monazite/brabantite, le composite monazite/phosphate-diphosphate de thorium et la zirconolite. Ce sont les matrices pour actinides mineurs qui ont mobilisé le maximum d'intervenants tant académiques que CEA, ce qui nous a conduit à focaliser cet article essentiellement sur elles. Ce choix peut sembler critiquable mais assumé par la direction du GdR aux motifs suivants : ce sont les matrices pour actinides mineurs qui ont rassemblé le plus d'équipes NOMADE et qui surtout ont conduit la communauté académique à s'investir à nouveau dans la physico-chimie des actinides avec intégration de personnels CNRS dans les équipes CEA travaillant à Atalante.

Les matrices pour les actinides mineurs

Dans ce domaine, la démarche du GdR a été basée sur quelques règles simples et points essentiels :

1. La prise en compte des études conduites à l'étranger (essentiellement États-Unis, Australie, Japon et Russie) et au niveau européen.

2. Pas d'*a priori* sur le type de matrice (verre, céramique), mais trois conditions :

a) aptitude à recevoir des actinides trivalents et tétravalents,
b) durabilité chimique égale ou supérieure à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}, et ce en utilisant au mieux les informations fournies par les analogues naturels (apatites, monazites, zirconolites par exemple),
c) capacité d'insertion entre 10 et 20 % en masse d'actinides mineurs.

Le paramètre durabilité chimique est le point limitant car s'il est facile à appréhender sur les matériaux inactifs, il nécessite pour le matériau réel la prise en compte des effets liés à l'actinide conditionné : dégâts d'irradiation – créations de défauts, amorphisation, génération d'hélium, effets radiolytiques. C'est ainsi et concernant ce point limitant que les recherches soutenues au début du GdR sur les matrices suivantes ont été abandonnées :
- les verres aluminosilicatés oxygénés ou azotés : leur durabilité chimique, bien qu'étant un peu meilleure que celle des verres industriels actuels de stockage, était beaucoup plus faible que le seuil retenu ;
- la vitrocéramique de zirconolite : les études ayant montré que le simulant lanthanide se partageait entre la céramique et la phase vitreuse de durabilité chimique limitée.

Pour le point a), on disposait d'une excellente céramique, le phosphate-diphosphate de thorium ($Th_4(PO_4)_4P_2O_7$, PDT), ne dissolvant que des actinides tétravalents ; les travaux ont donc été en partie réorientés vers un composite monazite/PDT.

3. Dans l'étape de faisabilité scientifique, nous avons systématiquement utilisé les lanthanides pour simuler les actinides. Par contre, dans l'étape de faisabilité technique, l'insertion des actinides a été abordée, nécessitant un travail soit en boîtes à gants (^{239}Pu), soit en cellule blindée (^{238}Pu). Afin de simuler au plus vite les effets des dégâts d'irradiation sur la durabilité chimique, le travail a été essentiellement centré sur l'insertion de ^{238}Pu (10 ou 20 % en poids selon le cas), imposant des élaborations en cellule blindée. Cette étape a été tout naturellement précédée par l'étude de l'insertion en boîte à gants de ^{239}Pu afin de tester dans des conditions plus accessibles l'ensemble de la chaîne tant d'élaboration/frittage que des caractérisations primaires (diffraction de rayons X, microscopie à balayage, microsonde électronique).

Comme indiqué précédemment et pour les An mineurs, seules quatre céramiques ont permis d'atteindre les objectifs visés, c'est-à-dire la satisfaction des points a), b) et c) :
- la britholite $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$,
- le PDT $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ par son composite $LnPO_4$/PDT,
- la solution solide monazite/brabantite $LaPO_4/La_{0,825}Ca_{0,088}Th_{0,088}PO_4$,
- la zirconolite $CaZrTi_20_7$.

Pour des raisons de disponibilité des installations d'Atalante, seules deux matrices ont fait l'objet d'études sur l'insertion du plutonium (^{239}Pu et ^{238}Pu) : la zirconolite et la solution solide monazite/brabantite. Pour les deux autres matrices, il a été convenu que le Réseau d'Excellence Actinet[2] serait mis à contribution.

Synthèse et frittage

Les protocoles de synthèse de ces matrices sont similaires et font appel à cinq étapes :
- synthèse des précurseurs par mélange d'oxydes, en voie humide ou par procédés sol-gel ; devant ensuite être mis en œuvre en actif, une attention toute particulière a été apportée à l'élaboration de ces précurseurs (phases secondaires absentes, reproductibilité parfaite des voies de synthèse) ;
- calcination des poudres à une température variable selon la matrice : 1 400 °C pour la britholite, 400 °C pour le composite monazite/brabantite, 1 400 °C pour la solution solide monazite/brabantite et la zirconolite ;
- broyage puis,
- pastillage de la poudre,
- frittage naturel sous air à 1 475 °C pour la britholite, 1 250 °C pour le composite monazite/PDT, 1 450 °C pour la solution solide monazite/brabantite et pour la zirconolite.

La britholite

L'introduction des actinides tri- et/ou tétravalents dans une structure apatitique nécessite une substitution couplée $An^{(3+,4+)}/Ca^{2+}$ et $(PO_4)^{3-}/(SiO_4)^{4-}$ afin de respecter l'électroneutralité de la structure. La mise à profit des informations venant des données sur les analogues naturels a permis de sélectionner une britholite de référence de formule $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ (structure hexagonale, groupe d'espace $P6_3/m$, Z = 2), dont la synthèse s'effectue par calcination à 1 400 °C selon la réaction :

$$½\ Nd_2O_3 + CaF_2 + 3\ CaCO_3 + SiO_2 + 5/2\ Ca_2P_2O_7 \rightarrow Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2 + 3\ CO_2$$

Pour satisfaire les critères d'insertion d'actinides tri- et tétravalents, le domaine d'existence d'une britholite $Ca_9Nd_{1-x}An_x^{4+}(PO_4)_{5-x}(SiO_4)_{1+x}F_2$ a été examiné. Les résultats montrent que le thorium et l'uranium peuvent être incorporés respectivement à hauteur de 20 et 8 % en masse, ils sont cohérents avec ce que l'on observe dans les britholites naturelles qui contiennent systématiquement beaucoup plus de ThO_2 que d'UO_2.

Après broyage et compaction (120 MPa), le frittage est effectué sous air pendant 6 heures et permet d'obtenir des frittés avec une densité de l'ordre de 97 % de la densité théorique et une dimension moyenne des grains de l'ordre de 10 µm. Un excès de CaF_2 permet d'abaisser la température de frittage et d'augmenter la densité du fritté (99,5 $\%d_{th}$).

La solution solide monazite/brabantite

La monazite $LnPO_4$ de structure monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$, Z = 4) existe pour Ln^{3+} = La à Gd). La brabantite est un phosphate $Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ isostructural de la monazite et l'on observe l'existence d'une solution solide continue $LaPO_4$-$Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$ permettant ainsi l'insertion des actinides tri- et tétravalents. Plusieurs voies de synthèses ont été explorées ; la voie utilisant l'hydrogénophosphate d'ammonium ($NH_4H_2PO_4$) a été retenue car elle seule conduit à des produits finaux exempts de phases secondaires même très minoritaires. La monazite de référence choisie est $LaPO_4$ et lors de la mise en œuvre, nous avons noté une tendance très nette à la réduction 4+/3+ tant du simulant CeO_2 que du PuO_2 ; seul UO_2 conduit à une insertion de U^{4+} conduisant aux schémas d'insertions suivants :
a) $La_{1-x}An_x^{3+}PO_4$,
b) pour PuO_2 : $La_{1-3x}Pu_x^{3+}Th_xCa_xPO_4$ – 10 % massique de ^{239}Pu ont été insérés et la substitution de ^{238}Pu est prévue durant le premier trimestre 2005,
c) pour UO_2 : $La_{1-2x}Th_{x-y}U_y^{4+}Ca_xPO_4$.

Les résultats d'analyse par MEB/EDX[3] montrent que dans la matrice au Pu, ce dernier est vraisemblablement inséré sous forme trivalente (formulation de la matrice $La_{0,79}Pu_{0,07}Ca_{0,07}Th_{0,07}PO_4$), ce qui doit être confirmé par spectroscopie d'absorption X (XANES). L'insertion de poisons neutroniques est possible par substitution au lanthane pour Gd, au Th pour Hf et au Ca pour Cd.

Après broyage et compaction (120 MPa), le frittage est effectué sous air à 1 450 °C pendant 10 heures, conduisant à des frittés de densités de l'ordre de 96 % de la densité théorique avec des tailles de grains de l'ordre de 0,8-1 µm.

Tableau II - **Vue d'ensemble des conditions d'élaboration et de frittage des matrices avec simulants actinides.**

Matrice	Structure cristalline	Élaboration	Phases résiduelles	Frittage	Insertion An poids (%)
Britholite $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	hexagonale $P6_3/m$, Z = 2	réaction phase solide (1 400 °C, 6 h)	Monazite Nd_2O_3	1 475 °C 97 % d_{th}	Np, Am, Cm 8-10 %
Monazite-brabantite $LaPO_4$-$Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$	monoclinique $P2_1/n$, Z = 4	réaction phase solide (1 250 °C, 10 h)		1 450 °C	Np, Am, Cm 10 %
PDT $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ Composite monazite/PDT	orthorhombique Pcam, Z = 2	précipitation, calcination (≥ 950 °C, qq heures)	aucune	1 250 °C	Np
Zirconolite $CaZrTi_2O_7$	monoclinique C2/c, Z = 8	coprécipitation, calcination (1 250 °C, 2 h)	$ZrTiO_4$ < 0,5 %	1 450 °C	Np, Am, Cm 20 %

Le phosphate-diphosphate de thorium (PDT) et le composite monazite/PDT

Lors de travaux antérieurs au GdR relatifs à la chimie des phosphates d'actinides tétravalents (M = Th, U, Np, Pu), des composés de formulation MP_2O_7, $M_2O(PO_4)_2$ (M = Pu excepté), $O(UO_2)(PO_4)_2$ et $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$ ont été synthétisés et caractérisés. Parmi ces phases et compte tenu de leurs propriétés physico-chimiques, le phosphate-diphosphate de thorium (système orthorhombique Pcam, Z = 2, a = 12,8646(9) Å, b = 10,4374(8) Å, c = 7,0676(5) Å) est apparu comme la plus intéressante et son étude a été largement développée en terme de substitution Th/An^{4+} et de durabilité chimique notamment. En ce qui concerne les substitutions Th/U, Np, Pu, les solutions solides obtenues $Th_{4-x}An_x(PO_4)_2P_2O_7$ (An = U, Np, Pu) obéissent à la loi de Végard avec diminution linéaire des paramètres et du volume de la maille. Les valeurs limites de x sont respectivement pour U, Np et Pu de 3,0 ± 0,3 ; 2,1 ± 0,2 et 1,7 ± 0,1. La structure PDT est également capable d'insérer des An^{3+} mais en faibles quantités. La méthode d'élaboration choisie fait appel à la calcination à 950 °C d'un précurseur de phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté $(Th_{2-x/2}An_{x/2}(PO_4)_2(HPO_4),H_2O$.

Le frittage est effectué sous air à 1 250 °C (2 à 10 h) après pastillage uniaxial de la poudre (100-500 MPa) conduisant à des pastilles de densités comprises entre 94-99 % de la densité théorique et des tailles de grains de 10-20 µm.

La zirconolite

La zirconolite $CaZrTi_2O_7$ (zirconolite, 2M) de structure monoclinique (groupe d'espace C2/c, Z = 8) peut, par le jeu de subsitutions sur les sites Ca, Zr et Ti, accepter l'insertion d'actinides tri- et tétravalents selon les schémas suivants testés avec des simulants lanthanidiques :

a) $(Ca_{1-x}An_x^{3+})Zr(Ti_{2-x}Al_x)O_7$,

b) $(Ca_{1-x}An_x^{4+})Zr(Ti_{2-2x}Al_{2x})O_7$,

c) $Ca(Zr_{1-x}An_x^{4+})Ti_2O_7$.

La voie d'élaboration fait appel à la coprécipitation des alcoxydes d'Al, Ti et Zr et des nitrates de Ca et Ln, puis séchage et calcination à 1 250 °C, conduisant à une phase quasiment pure (présence de $ZrTiO_4$ < 0,5 %). Le frittage est effectué à l'air à 1 450 °C pendant 4 h après pressage uniaxial à 80 Mpa. Les pastilles ont des densités de l'ordre de 97 % de la densité théorique. L'insertion de 30 % massique soit de ^{239}Pu, soit de ^{238}Pu, a été réalisée. Des expériences de spectrocopie XANES au seuil LII de Pu ont montré que le PU était incorporé dans la zirconolite au degré d'oxidation IV. La faculté d'insertion de poisons neutroniques Cd, Gd sur le site Ca et Hf sur le site Zr a également été validée.

Le *tableau II* récapitule les conditions d'élaboration et de frittage des matrices avec simulants actinides.

Remarque : à la différence des synthèses en inactif, les élaborations en actif ont été systématiquement faites par réaction en phase solide afin de minimiser au maximum tout risque de criticité*.

Le comportement à long terme

L'étude du comportement à long terme d'une matrice de confinement est capitale car c'est le paramètre principal qui affectera l'inventaire radiotoxicologique avec deux domaines importants :

• Le comportement de la matrice (stabilité chimique) sous eau (lixiviation*) étudié dans un premier temps en inactif sur les matrices avec simulants lanthanidiques, puis sur le matériau réel. Un important effort a été conduit dans le cadre du GdR pour rationaliser et homogénéiser ce type d'étude ; il a débouché sur une méthodologie et un langage communs permettant ainsi une cohérence d'ensemble des résultats obtenus et donc de meilleures comparaisons. On distingue la vitesse initiale d'altération V_0 et la vitesse en condition de saturation. La première est mesurée dans les premiers instants de la mise en contact du matériau et de la solution, et fournit une valeur maximale d'altération du matériau. Les effets de la température et du pH ont été examinés ainsi que le rôle d'anions (CO_3^{2-}, Cl^-) et des effets des phases néoformées à l'interface matrice/eau. La seconde est mesurée en système fermé, sans renouvellement de la solution de lixiviation, et permet de s'approcher au plus près des conditions représentatives d'un stockage.

• Sa stabilité sous irradiation (amorphisation par exemple) en utilisant les informations venant de l'étude des analogues naturels (britholite, monazite-brabantite, zirconolite), du comportement des céramiques inactives après des irradiations externes par faisceau d'ions, du matériau réel (matrice avec actinide et effets des dégâts d'irradiation interne). Les noyaux d'actinides vont subir au cours du temps des réactions de désintégration alpha* en donnant naissance à des noyaux fils et des ions He créant des dommages à l'échelle atomique dans la matrice. On génère

ainsi au niveau de l'ion hélium quelques centaines de déplacements atomiques, et au niveau du noyau fils, par cascades de collisions, plus d'un millier d'atomes peuvent être déplacés, conduisant à une dégradation de la structure cristalline se traduisant par des domaines amorphes (ou métamictes). L'hélium généré peut également participer à l'endommagement du matériau mais aussi de son colis.

Lixiviation

Pour toutes les matrices, les vitesses initiales de dissolution dépendent tant du pH de la solution d'altération que de la température.

La britholite

A 90 °C, les vitesses mesurées à partir du relâchement du calcium (choisi comme traceur de l'altération du matériau car il est le cation le plus abondant dans la structure du minéral) sont inférieures à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} pour des pH supérieurs à 5. En conditions de saturation, on observe un ralentissement marqué de l'altération du matériau en fonction du temps. Après quelques dizaines de jours, la vitesse d'altération devient si faible qu'il est impossible de déterminer sa valeur. On note également la formation d'un composé $NdPO_4$,nH_2O (rhabdophane) très peu soluble. Les résultats sont en très bon accord avec les données récemment publiées sur des fluoroapatites naturelles validant pour la première fois la similitude de comportement à l'altération entre une matrice synthétique et son analogue naturel.

Le phosphate-diphosphate de thorium

Une étude paramétrique a permis d'évaluer l'influence respective du pH, de la température, de la teneur en actinide, de la morphologie de l'échantillon et de la présence d'ions (tels que les phosphates, les sulfates, les chlorures) sur la vitesse de dissolution. Les vitesses d'altération sont comprises entre 10^{-5} et 10^{-8} g.m^{-2}.j^{-1}, y compris dans les milieux très agressifs (HNO_3 0,1 M). L'extrapolation effectuée à un pH de 7 et à 90 °C conduit à une valeur comprise entre 5 et 8.10^{-6} g.m^{-2}.j^{-1}. En conditions de saturation, on observe comme pour la britholite un ralentissement marqué de l'altération du matériau en fonction du temps, avec présence de phases néoformées à l'interface matrice/solution (phosphate hydrogénophosphate de thorium hydraté $(Th_{2-x/2}An_{x/2}{}^{4+}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O, avec les matrices contenant des An trivalents une phase de type rhabdophane $An^{3+}PO_4$,0,5H_2O).

La solution solide monazite/brabantite

L'essentiel des données de lixiviation concernant la monazite provient d'une étude réalisée sur des minéraux naturels. Les cristaux, âgés d'environ 500 millions d'années, ont subi des doses* d'irradiation correspondant à environ 7.10^{19} désintégrations α/g. Les vitesses initiales de dissolution ont été mesurées pour différentes températures et différents pH. La vitesse de dissolution varie entre $5{,}2.10^{-6}$ g.m^{-2}.j^{-1} à 50 °C et $1{,}5.10^{-3}$ g.m^{-2}.j^{-1} à 230 °C et pour pH = 2. La vitesse de dissolution est minimale à pH = 7, inférieure à 5.10^{-7} g.m^{-2}.j^{-1} à 70 °C.

La zirconolite

Les vitesses initiales d'altération, déterminées à partir des concentrations en calcium (élément le plus mobile) dans la solution, sont très faibles, inférieures à 10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1} à 100 °C. Ces vitesses varient peu avec la température et avec le pH (moins d'un facteur 10 entre pH = 2 et pH = 13). Par ailleurs, très rapidement (après quelques heures), les vitesses d'altération diminuent jusqu'à ne plus être mesurables (< 10^{-6} g.m^{-2}.j^{-1}), et ce quelle que soit la température considérée entre 50 et 200 °C. Ce comportement s'explique par le développement d'une couche d'altération, constituée de zirconolite décalcifiée et hydratée formant une pellicule d'hydroxydes des métaux peu solubles (Zr, Ti, Al) qui protège le matériau sain et limite son altération.

Le *tableau III* résume le comportement à la lixiviation des matrices examinées.

Tableau III - **Récapitulatif du comportement des matrices à la lixiviation**.

Matrice	Vitesse initiale d'altération (g.m^{-2}j^{-1})	Phases à l'interface
Britholite $Ca_9Nd(PO_4)_5(SiO_4)F_2$	$Ca < 10^{-2}$ (90 °C pH = 7)	rhabdophane ($NdPO_4$,xH_2O)
Monazite-brabantite $LaPO_4$-$Ca_{0,5}Th_{0,5}PO_4$		
PDT $Th_4(PO_4)_4P_2O_7$	~ $5\text{-}8.10^{-6}$ (90 °C pH = 7)	$Th_{2-x/2}An_{x/2}{}^{4+}(PO_4)_2(HPO_4)$, H_2O, rhabdophane ($An^{3+}PO_4$, 0,5H_2O)
Composite monazite/PDT		
Zirconolite $CaZrTi_2O_7$	$Ca < 10^{-2}$ (100 °C)	zirconolite décalcifiée hydoxydes Zr, Ti, Al

Comportement à l'irradiation

C'est le domaine où nous sommes les moins avancés. Pour l'instant, c'est la matrice zirconolite qui a été la plus étudiée :

- insertion de ^{238}Pu permettant d'obtenir rapidement un nombre élevé de désintégrations alpha supérieur à la dose critique d'amorphisation ($1\text{-}5.10^{19}$ α/cm^3),
- irradiations externes avec des particules α pour simuler le noyau hélium et des ions lourds pour simuler les effets des noyaux de recul,
- études des analogues naturels contenant du thorium ou de l'uranium ayant des doses intégrées significatives (10^{20} à 10^{21} α/cm^3).

Les vitesses d'altération ne sont pas notablement modifiées lorsque la zirconolite est soumise aux effets de l'irradiation alpha, comme en attestent les résultats obtenus sur des analogues naturels d'une part, et sur des zirconolites synthétiques bombardées aux ions lourds d'autre part, et ce malgré la présence de zones amorphes. L'implantation d'ions He^{3+} a permis d'accéder au coefficient de diffusion de

l'hélium dans le domaine de température compris entre 300 et 830 °C ($D_0 = 5.10^{-7}$ cm^2/s et $E_a = 1,05$ eV). L'étude des céramiques de même composition dopées au ^{239}Pu et ^{238}Pu a permis d'accéder à l'évolution du gonflement en fonction de la dose de désintégration alpha et aux informations sur la fissuration de la matrice.

Des irradiations externes ont été effectuées sur les matrices britholites (He) et PDT (He, ions lourds (Kr^+, Au^+ et γ)). Le coefficient de diffusion de l'hélium a été mesuré dans la britholite : 10^{-18} cm^{2}s^{-1} à 100 °C, et le PDT est totalement amorphisé quel que soit le type d'ion lourd et la fluence. Pour la solution solide monazite/brabantite, on dispose d'informations venant des analogues naturels et les études liées à l'insertion de ^{238}Pu sont programmées en 2005 et 2006.

Conclusions

Les études sur les quatre matrices pour actinides mineurs ne sont pas totalement terminées et se poursuivront au-delà de 2006. Il est clair néanmoins que les objectifs fixés au départ en terme de durabilité chimique ont été atteints. Les informations issues des études sur les analogues naturels ont largement été mises à profit permettant de considérer qu'en terme de comportement à long terme, on dispose réellement de matrices très performantes.

Notes

(1) Laboratoire chaud : habilité à recevoir de la matière radioactive.
(2) Réseau d'Excellence Actinet : réseau européen mettant à la disposition de la communauté académique, sur appels à proposition, les moyens chauds disponibles au CEA, à l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe, au Centre d'Étude de l'Énergie Nucléaire belge de Mol et au Forschungzentrum Karlsruhe (Institut pour l'Énergie Nucléaire).
(3) MEB/EDX : analyse élémentaire et ponctuelle par fluorescence X en dispersion d'énergie associée à un système d'analyse d'images d'un microscope électronique à balayage.

J.-P. Coutures

G. Blondiaux

Jean-Pierre Coutures, **Catherine Fillet** (CEA) et **Gilbert Blondiaux** participent au GdR NOMADE. Gilbert Blondiaux a succédé à Jean-Pierre Coutures à la direction du GdR le 31 décembre dernier. Jean-Pierre Coutures* est directeur de recherche au CNRS et Gilbert Blondiaux est directeur Centre d'Études et de Recherches par Irradiation**.

* Tél. : 06 73 00 16 91.
Courriel : j.coutures@wanadoo.fr
** CNRS, 3A rue de la Férollerie,
45071 Orléans Cedex 2.
Tél. : 02 38 25 54 26. Fax : 02 38 25 79 16.
Courriel : blondiaux@cnrs-orleans.fr

ALGADE

ETUDES ET MESURES

Un pôle compétent en hygiène et radioprotection au service des industriels, des collectivités locales et des particuliers

Contrôle de la radioactivité :
- Radon dans les bâtiments
- Radioprotection sur les sites industriels
- Etudes dans le domaine médical et dentaire
- Analyse des eaux, des sols, des végétaux, de la chaîne alimentaire
- Instruments de mesure
- Formations

Contrôle de l'amiante, des poussières, des polluants chimiques, du bruit ...
Etudes d'impact santé
Hygiène de l'habitat
Modélisations des impacts environnementaux

Organisme agréé par les ministères du travail, de la santé, de l'industrie.

Contacts :

- 1, Avenue du Brugeaud - B.P.46 - 87250 Bessines-sur-Gartempe
Tél. : 05 55 60 50 00 - Fax : 05 55 60 50 59

- "Prysm" - Technopole, Le Polygone - 46, rue de la Télématique - 42000 St Etienne
Tél. : 04 77 79 52 80 - Fax : 04 77 79 52 99

E-mail : algade@algade.com - www.algade.com

Les céramiques apatitiques spécifiques

Matériaux à base de phosphates de calcium pour le stockage des déchets radioactifs

Joëlle Carpena et Jean-Louis Lacout

Résumé Est-il possible d'élaborer des matrices de conditionnement pour des déchets radioactifs de haute activité et à vie longue (déchets HAVL), comme des actinides tétravalents (plutonium, neptunium), trivalents (américium, curium) ou des produits de fission (iode, césium) ? Dans les matériaux décrits, le radioélément se trouve au cœur d'une structure apatitique, forme la plus stable des phosphates de calcium, structure capable d'autoguérir les dégâts d'irradiation que les radioéléments provoqueront, pour autant que sa composition chimique soit bien choisie. Plusieurs procédés de synthèse ont été mis au point et brevetés, les matériaux obtenus ont été éprouvés par des expériences d'irradiation et de lixiviation et des recherches à caractère fondamental ont été menées pour comprendre le comportement remarquable de ces matériaux sous irradiation. Cet article fait le point sur les connaissances acquises et les progrès réalisés dans les procédés d'élaboration de matériaux spécifiques aux différents déchets.

Mots-clés **Déchets radioactifs, apatite, céramique, lixiviation, irradiation.**

Abstract **Calcium phosphate nuclear materials: apatitic ceramics for separated wastes**
Is it feasible to elaborate conditioning materials for separated high activity nuclear wastes, as actinides or fission products? Specific materials have been elaborated so that the waste is incorporated within the crystalline structure of the most stable calcium phosphate, i.e. apatite. This mineral is able to sustain high irradiation doses assuming a well chosen chemical composition. Mainly two different ways of synthesis have been developed to produce hard apatite ceramics that can be used to condition nuclear wastes. Here we present a data synthesis regarding the elaboration of these apatite nuclear materials that includes experiments on crystallochemistry, chemical analysis, leaching and irradiation tests performed for the past fifteen years.

Keywords **Nuclear wastes, apatite, ceramics, leaching tests, irradiation.**

Les recherches menées dans le cadre de la loi de 1991*, par des chercheurs devenus plus nombreux depuis la création en 1998 du GdR NOMADE (voir encadré p. 61), ont permis d'étudier et de mettre au point différents matériaux destinés à confiner de façon durable les déchets radioactifs HAVL*. Ces matériaux devront être stables thermiquement et chimiquement en conditions irradiantes, et rester insolubles lorsque leur dose d'irradiation interne augmentera avec le temps, au sein de leur réseau cristallin. Certaines structures minérales, qui ont démontré leur capacité à confiner des radioéléments sur des périodes de temps de plusieurs millions d'années, ont été étudiées depuis 1988 : ce sont les apatites silicatées ou britholites [1].

En effet, dans le milieu géologique, les matériaux présentant ces compositions sont capables d'autoguérir leurs dégâts d'irradiation, et par conséquent, leur structure cristalline reste intacte et les éléments chimiques (actinides, terres rares, métaux lourds, métaux alcalins, alcalino-terreux, halogènes...) incorporés dans leur réseau cristallin y restent confinés. Un grand nombre d'articles ont été publiés sur la structure des apatites en général [2] ; nous ne la détaillerons pas ici. Un précédent article de *L'Actualité Chimique* [3] présentait ces minéraux et expliquait comment, à partir de l'étude de certaines apatites naturelles, il avait été possible d'identifier les compositions chimiques les mieux adaptées au conditionnement des actinides et de l'iode. Dans ce nouvel article, nous montrerons dans sa première partie comment les études ont permis de progresser dans la connaissance de la cristallochimie des britholites et de leur comportement sous irradiation, et comment des céramiques denses peuvent être obtenues par un procédé de frittage. Dans la deuxième partie, nous montrerons les dernières avancées concernant un procédé d'élaboration des céramiques basse température : pour la première fois, des céramiques apatitiques composites sont obtenues à 200 °C pour le conditionnement spécifique des actinides, de l'iode ou du césium.

Les études sur la stabilité cristallochimique des britholites

L'étude des apatites naturelles a permis de montrer que les apatites les mieux adaptées au confinement des actinides appartenaient à la solution solide des britholites fluorées :

$$Ca_x(Ln,A)_{10-x}(PO_4)_{6-y}(SiO_4)_yF_2$$

dans laquelle Ln est un lanthanide ou un actinide trivalent, A un actinide tétravalent. L'apatite naturelle la plus stable présente la formule [1] :

$$Ca_9(Ln,A)_1(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$$

Dans le matériau de confinement de même composition, 10-x représentera le taux de charge de la céramique, c'est-à-dire la teneur en élément radioactif introduit. Le taux maximal à ne pas dépasser pour une bonne tenue à l'irradiation, mis en évidence dans les analogues naturels [1, 4-5], correspond à 10 % massiques, c'est-à-dire environ un atome par maille. Le rapport PO_4/SiO_4 influe fortement sur la tenue à l'irradiation : lorsqu'il est faible, c'est-à-dire lorsque le taux de silicate augmente, la structure, plus rigide, perd sa capacité à autoguérir ses dégâts d'irradiation et a tendance à s'amorphiser comme le montre le cas des britholites naturelles [1]. Par ailleurs, les études américaines sur l'oxybritholite au néodyme, complètement silicatée, $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$, montrent en effet que cette composition n'est pas stable sous irradiation [6]. Le rapport optimisé à partir des analogues naturels correspond bien à un rapport PO_4/SiO_4 égal ou voisin de 5. Cette valeur du rapport entre les groupements phosphate et silicate donne aux apatites qui présentent cette composition une stabilité thermique et chimique accrue par rapport à une composition totalement phosphatée [5].

La compréhension des mécanismes impliqués dans ce comportement particulier des apatites lié à leur nature fluorée, au rapport optimal PO_4/SiO_4 de 5, à la charge maximale d'un atome par maille, a nécessité des études à caractère fondamental sur les britholites, l'élaboration de très nombreuses compositions et leur caractérisation, puis leur suivi sous irradiation. Tous les termes de la solution solide $Ca_xLn_{10-x}(PO_4)_5(SiO_4)F_2$, avec Ln = La, Nd, Eu, Gd [4, 7-9], la série complète $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - $Ca_4Y_3(SiO_4)_6(OH)_2$ [10], $Ca_9(Nd,U)_1(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ et $Ca_9(Gd,U)_1(PO_4)_5(SiO_4)F_2$ [11] ont été examinés.

Des analyses à la microsonde des britholites synthétisées ont montré que lorsqu'un actinide tétravalent comme l'uranium était introduit dans la structure, il s'y trouvait en partie en solution solide, réparti de façon homogène sur le site du calcium, mais s'y trouvait également sous forme de micro-inclusions d'oxyde d'uranium, de la même manière que dans les apatites des réacteurs nucléaires fossiles d'Oklo [16].

Plusieurs études ont été effectuées pour comprendre les mécanismes de création des défauts nucléaires (amorphisation de la structure) et les mécanismes conduisant à leur guérison [12–17]. Un résultat important, concernant la création des défauts, obtenu sur les apatites de synthèse phosphosilicatées [18], montre que l'amorphisation se produit directement dans la cascade des noyaux de recul alpha et que la dose critique d'amorphisation augmente sensiblement avec la teneur en silicates de la matrice apatitique : les tétraèdres de silicates, plus rigides que les tétraèdres de phosphates, rendent la structure plus rigide et donc plus difficile à amorphiser. Ces auteurs montrent que la taille d'un défaut résiduel alpha (provoqué par un recul alpha) varie en fonction de la composition chimique de l'apatite. De même, mais pour un autre type de défauts nucléaires, les traces de fission de l'uranium (créés par ionisation et non par chocs élastiques comme c'est le cas avec les reculs alpha), observées après une attaque chimique appropriée, ont des longueurs variables [19]. Il semble bien démontré que la taille des défauts varie avec la composition chimique et avec le type de particule incidente, et que ces défauts sont de moins en moins étendus au fur et à mesure que le nombre de groupements silicate augmente dans la structure. L'observation de l'évolution des paramètres de maille de la britholite a permis de caractériser les changements structuraux survenus sous irradiation [20-21] : un gonflement d'environ 1,5 % du volume de la britholite à un silicate a été observé. De plus, les variations non monotones de l'intensité de certains pics de diffraction suggèrent d'éventuels phénomènes de recristallisation sous le faisceau, accompagnés ou non, selon l'énergie incidente des ions lourds, d'une modification de la composition par perte du fluor. L'étude de la fraction endommagée apporte un résultat important : pour une composition donnée, l'endommagement des britholites dépend de la valeur de la perte d'énergie électronique lorsque les particules traversent le matériau. Pour une irradiation alpha (les actinides sont des émetteurs alpha*), les apatites phosphosilicatées calciques sont le siège de deux mécanismes de guérison qui s'ajoutent pour guérir les défauts créés par les reculs alpha [18, 22-23] : un mécanisme de guérison thermique de ces défauts et un mécanisme de guérison induit par l'excitation électronique provoquée par le passage des particules alpha. Ce phénomène de recuit par l'irradiation alpha (recuit athermique) est très largement dominant sur le recuit d'origine thermique [23]. Ce dernier était déjà bien connu et observé dans les apatites naturelles ayant subi un recuit thermique géologique. Par contre, le phénomène d'autoguérison par les alpha n'était pas soupçonné et n'est pas connu dans les autres matériaux comme les zircons ou les zirconolites, ou d'autres phosphates comme les monazites [23]. Les britholites de composition $Ca_9(Ln,A)_1(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$ semblent donc un minéral particulièrement intéressant pour le conditionnement des actinides tri- ou tétravalents.

Élaboration de céramiques denses par frittage

Un matériau de conditionnement se trouve souvent, sinon toujours, sous forme d'un matériau dense ; une autre étape de ce travail a consisté à mettre au point un procédé qui permette d'aboutir à un matériau dense ayant la composition chimique idéale $Ca_9(Ln,A)_1(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$. Différents procédés ont été testés pour obtenir une céramique de cette formulation. De bons résultats ont été obtenus par frittage naturel réactif [4, 7, 12]. Le frittage permet le passage d'une poudre à une céramique sous l'action de la chaleur. Avant l'étape du frittage, la poudre est mise en forme par pressage, avec comme composés de départ, en quantités stœchiométriques, ceux de la réaction suivante :

$$NdF_3 + 9/2\ CaCO_3 + 5/2\ Ca_2P_2O_7 + SiO_2$$
$$\rightarrow\ Ca_9Nd(SiO_4)(PO_4)_5F_2 + 9/2\ CO_2 + 1/2\ CaF_2$$

La pièce ainsi préparée est ensuite densifiée par le traitement thermique de frittage, au cours duquel la réaction solide-solide intervient. La caractérisation physico-chimique des produits élaborés a été effectuée de manière systématique, de façon à localiser le néodyme Nd dans la structure [5, 8, 14]. Les observations effectuées en microscopie électronique à balayage ont montré que le matériau était d'autant plus homogène que la température de frittage était élevée. Cependant, l'analyse chimique à la microsonde électronique a révélé une perte en fluor aux hautes températures. Il a été important de trouver le meilleur compromis entre une bonne homogénéité du Nd dans le matériau (meilleure tenue à l'irradiation) et la présence de deux atomes de fluor par maille

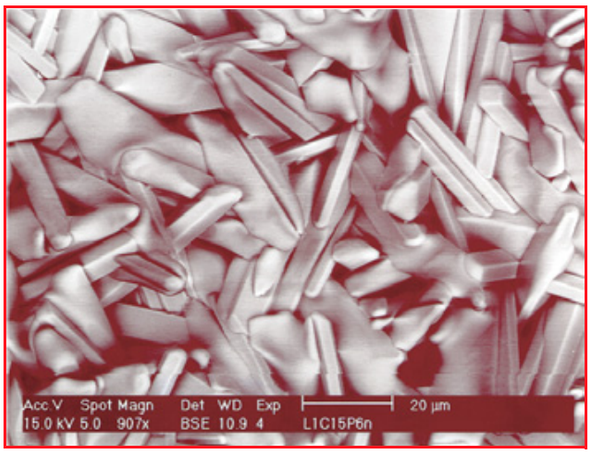


Figure 1 - Cristaux de britholite dans une céramique frittée à 1 500 °C pendant 6 h.

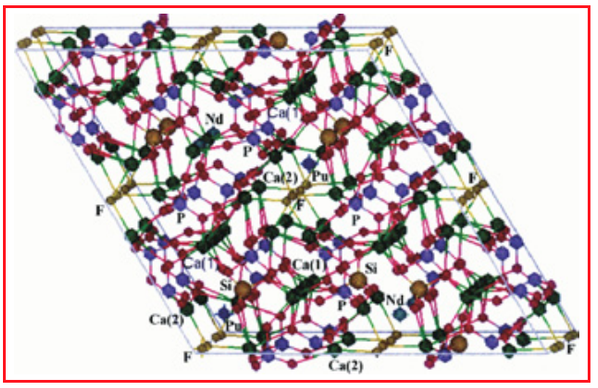


Figure 3 - Modélisation de la britholite dopée au plutonium $Ca_{9,25}Nd_{0,5}Pu_{0,25}(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$.
Les ions plutonium se situent préférentiellement sur les sites II du calcium, à proximité des ions fluor des tunnels [17].

(meilleure résistance à l'irradiation et à la corrosion aqueuse). Par frittage réactif naturel à 1 500 °C, il est possible d'obtenir une céramique apatitique de formule :

$$Ca_{9,00}Nd_{0,89}(SiO_4)_{1,07}(PO_4)_{4,93}F_{1,29}O_{0,15}$$

dans laquelle la répartition du Nd dans la structure est très homogène (*figure 1*). Des céramiques dopées à l'uranium et au gadolinium, qui est un absorbeur de neutrons et un poison de criticité*, ont été synthétisées (*figure 2*) [11] avec la composition suivante :

$$Ca_{9,43}Gd_{0,42}U_{0,13}(SiO_4)_{0,94}(PO_4)_{5,06}F_{1,47}O_{0,11}$$

Dans ces céramiques, l'uranium simule le plutonium ou le neptunium.

De façon à étudier des céramiques dopées au plutonium, en attendant que des synthèses « en chaud » soient effectuées, une étude par simulation atomistique a été effectuée par dynamique moléculaire en utilisant des potentiels d'interaction analytiques [24-25] (*figure 3*). Ces études ont permis de calculer les énergies seuil de déplacement des différents atomes de la structure et de montrer que lorsque certains atomes (fluor, calcium) pouvaient être facilement déplacés par les particules alpha, l'énergie de vibration des groupements phosphates suffisait à les remettre en place, dans leur site. Par contre, les atomes de plutonium, dans l'état d'oxydation 4+, majoritairement situés en site II du calcium, présentent une mobilité thermique extrêmement faible. Certaines propriétés thermodynamiques de la britholite dopée au plutonium, à environ 10 % en poids, de formule $Ca_9Nd_{0,5}Pu_{0,5}(PO_4)_5(SiO_4)_1F_2$, ont été déterminées, comme par exemple la température de décomposition du composé estimée à environ 1 800 °C. Afin d'étudier le comportement sous irradiation de cette matrice, les énergies seuil de déplacement E_d ainsi que les énergies d'activation pour le recuit thermique des défauts de Frenkel correspondants ont été calculées [24-25]. Il ressort des calculs effectués que les ions fluor ($E_{d(F)}$ = 10 eV) et calcium ($E_{d(Ca)}$ = 29 eV) se déplaceront facilement pendant les collisions avec un éventuel noyau de recul alpha lors de son parcours balistique dans le réseau de la britholite. Cependant, les énergies d'activation pour le recuit des défauts Frenkel ainsi créés sont relativement faibles (0,3 eV pour le fluor et 0,7 eV pour le calcium). Ainsi, un nombre important de ces défauts pourraient être guéris lors de l'échauffement local (« thermal spike ») dû à la cascade radiative, ou plus tard sous l'effet d'une élévation de la température. Les oxygènes sont plus difficiles à déplacer ($E_{d(O)}$ = 36 eV), mais peuvent se recombiner facilement, leur énergie d'activation thermique étant seulement de 0,9 eV. Les ions les plus difficiles à déplacer sont Si et P ($E_{d(Si)}$ = 91 eV et $E_{d(P)}$ = 78 eV), et une fois déplacés, les mécanismes de recombinaison des tétraèdres sont complexes et cela peut provoquer l'amorphisation de la structure.

Globalement, ces études montrent que les éléments de la britholite monosilicatée et fluorée peuvent se déplacer relativement facilement lors des cascades radiatives ; cependant, les faibles énergies d'activation caractérisant le recuit des défauts Frenkel correspondants contribuent à la reconstitution du réseau cristallin de la britholite. Ce comportement est

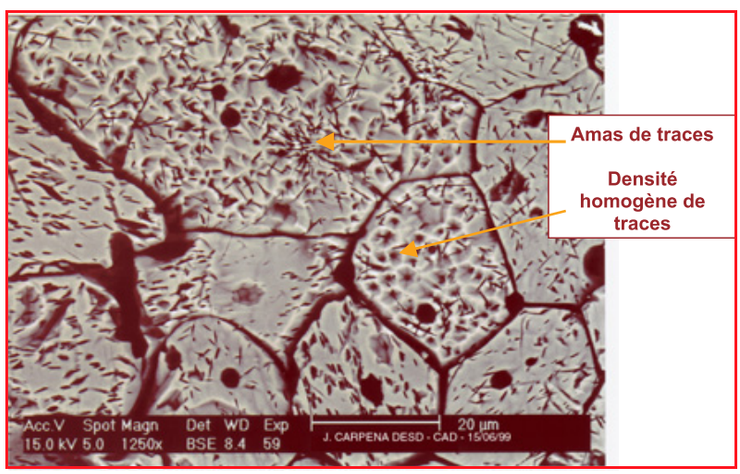


Figure 2 - Traces de fission de l'uranium (uranium 235) dans une céramique apatitique obtenue par frittage réactif à 1 500 °C (observation en microscopie électronique à balayage).
L'uranium est incorporé en solution solide (densité de traces de fission homogène) et sous forme de micro-inclusions d'oxyde d'uranium (amas de traces).

particulier : la britholite monosilicatée et fluorée est une structure plus souple que d'autres structures complètement silicatées, et a la capacité de se reconstruire très facilement, car les énergies d'activation pour le recuit thermique de ses ions demeurent basses.

Élaboration de céramiques composites à basse température

L'étape de frittage est considérée par les industriels comme une étape coûteuse, consommatrice d'énergie et difficile à mettre en œuvre en milieu radioactif. L'objectif d'une seconde partie de nos études a été d'élaborer des matériaux apatitiques denses en évitant d'avoir recours à cette étape de frittage.

Nous avons développé un matériau composite à base d'hydroxyapatite phosphocalcique, de formule générale $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, auquel nous avons ajouté des phases minérales spécifiques des différents déchets, actinides, iode ou césium. Cet ajout est facile à mettre en œuvre compte tenu du mode de préparation de ces céramiques.

La première étape a été de mettre au point le procédé d'élaboration de céramiques apatitiques à basse température [26-27]. Le passage de la poudre au matériau cohérent s'effectue par l'action simultanée de la température et de la pression sur un mélange réactif en milieu hydrothermal. Cette réaction est la suivante :

$$a\ Ca(H_2PO_4)_2,H_2O + b\ \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2 + c\ Ca_4(PO_4)_2O \xrightarrow{H_2O} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$$

avec $Ca(H_2PO_4)_2,H_2O$: phosphate monocalcique monohydraté (MCPM), $\beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$: phosphate tricalcique de type β (β-TCP), $Ca_4(PO_4)_2O$: phosphate tétracalcique (TTCP) et $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$: hydroxyapatite (Hap).
Les coefficients a, b et c sont reliés par les relations $b = 2 - 3a$ et $c = 1 + 2a$, avec $0 \leq a \leq 0{,}67$; $0 \leq b \leq 2$; $1 \leq c \leq 2{,}33$.

Les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie IR permettent de vérifier que les produits obtenus sont essentiellement composés d'hydroxyapatite phosphocalcique. La bonne définition des raies de diffraction et des pics d'absorption est à relier avec une bonne cristallinité de l'hydroxyapatite formée. Ce phosphate de calcium (β-TCP) évoluera toujours vers l'hydroxyapatite calcique en condition de pH alcalin [26]. La microscopie électronique à balayage a permis de visualiser la morphologie de la céramique. La taille des cristaux obtenus après évolution à 200 °C est importante, puisque certains mesurent plus de 200 microns de long. Les clichés montrent également un enchevêtrement d'aiguilles de différentes tailles dans le matériau (*figure 4*). Des essais mécaniques montrent que le matériau possède un domaine élastique, comme dans le cas de céramiques obtenues à haute température, mais également un domaine plastique inexistant pour des céramiques obtenues par frittage. C'est l'enchevêtrement des microcristaux en aiguilles qui confère aux céramiques obtenues une bonne résistance à la compression. La plasticité du matériau obtenu provient des capacités de glissement et de déformation des monocristaux les uns par rapport aux autres, contrairement au frittage où les grains sont « soudés » entre eux par des ponts rigides [26]. Une résistance à la compression de 120 MPa a été mesurée sur les matériaux élaborés à 200 °C. Un plan d'expérience a montré que cette résistance à la compression varie en fonction de la composition initiale des réactifs, de la pression de compactage de la poudre initiale et de la température d'évolution. La résistance maximale est atteinte pour un coefficient stœchiométrique a grand (0,35), une pression de compactage élevée (500 MPa) et une température d'évolution basse (150 °C) [26]. Les céramiques obtenues sont facilement usinables et peuvent être utilisées dans de nombreux domaines différents, par exemple comme substituts osseux en médecine [28] ou comme matrice de conditionnement de déchets industriels [29-30].

Figure 4 - Enchevêtrement des cristaux d'hydroxyapatite dans une céramique synthétisée à basse température.

Afin de conditionner des déchets séparés, nous avons par la suite élaboré des céramiques composites, c'est-à-dire polyphasées. Ces céramiques sont de véritables roches synthétiques, composées de plusieurs minéraux, certains contenant des actinides, de l'iode radioactif ou du césium radioactif [31]. Ces roches sont élaborées à 200 °C, en conditions hydrothermales, à partir de phosphates de calcium et de poudres minérales préalablement synthétisées en four à haute température. Par exemple, des britholites contenant des actinides, synthétisées à 1 500 °C pendant 6 h, comme présenté précédemment. Ainsi, la céramique finale, après évolution hydrothermale à 200 °C du mélange phosphate monocalcique, phosphate tricalcique, phosphate tétracalcique et britholites, préalablement comprimé, pourra être composée de britholites dans un enrobage d'hydroxyapatite. Le déchet, situé au cœur du réseau cristallin des grains de britholite, sera doublement confiné puisque l'hydroxyapatite enrobant les grains de britholite jouera le rôle d'une barrière supplémentaire vis-à-vis de la corrosion aqueuse. Les essais ont consisté d'une part à vérifier la compatibilité entre les grains de britholites et le mélange de phosphates initial, et d'autre part à ajuster le taux de charge en britholites, de façon à conserver les bonnes propriétés mécaniques des céramiques. Un mélange à 10 % en poids de britholites et 90 % de mélange des phosphates initiaux conduit à des céramiques dures et denses. Nous avons observé une parfaite compatibilité entre les différents minéraux de départ, puisque les grains de britholites servent de germes de croissance à l'hydroxyapatite (*figure 5*).

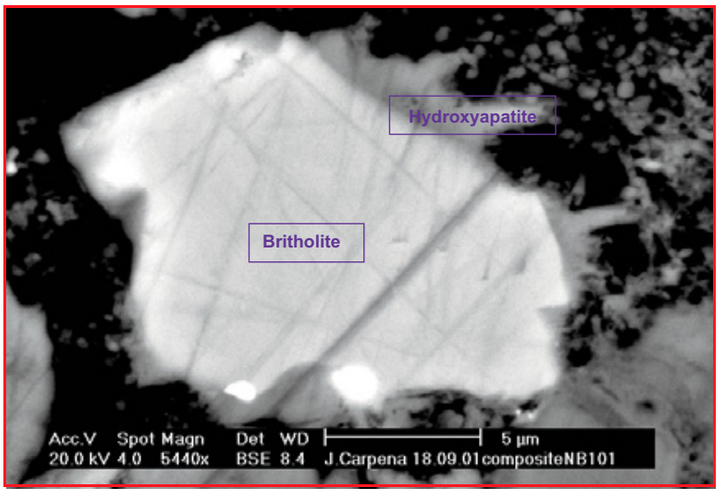


Figure 5 - Céramique composite de basse température.
Les grains de britholite, contenant les actinides, jouent le rôle de germe de croissance pour l'hydroxyapatite qui compose le reste de la céramique.

Ce même procédé a été mis en œuvre pour élaborer un matériau de confinement pour le césium [32]. En effet, pour cet élément radioactif, le matériau final devra rester inerte malgré les effets rajoutés des deux isotopes du césium, le ^{133}Cs qui présente une puissance thermique élevée pour une durée de vie courte (30 ans) et le ^{137}Cs de période* longue (2,9 millions d'années) et émetteur β. L'élaboration d'une céramique apatitique au césium au moyen d'un procédé de frittage aboutit à la synthèse de phases minoritaires parasites autre que l'apatite qui sont très solubles [33-34]. C'est rédhibitoire pour un matériau de confinement. Nous avons donc choisi d'utiliser le procédé de synthèse hydrothermale à basse température. Pour cela, le césium a été préalablement introduit dans un phosphate mixte de césium et de zirconium. En effet, ce dernier est un échangeur d'ion minéral particulièrement stable, de formule $Zr(HPO_4)_2$ - 3/2 H_2O, appelé PhoZir. La sorption du césium par le PhoZir s'effectue par réaction en solution avec $CsNO_3$:

$$ZrH_2(PO_4)_2 \text{ - } 3/2\ H_2O + x\ Cs^+ \rightarrow ZrH_{2-x}Cs_x(PO_4)_2 \text{ - } 3/2\ H_2O + x\ H^+$$

Le PhoZir chargé que nous avons calciné à 1 000 °C (pendant 2 h) a pour formule : $ZrH_{1,35}Cs_{0,65}(PO_4)_2$ - 7/2 H_2O. Après calcination, nous disposons d'un mélange de phases cristallisées $CsZr_2(PO_4)_3$, majoritaire, de ZrP_2O_7 et de $Zr_{2,25}(PO_4)_3$. La céramique finale est composée de plusieurs phases :
- une hydroxyapatite ne contenant pas de césium, issue de la réaction entre les trois phosphates de calcium de départ ;
- une hydroxyapatite contenant du césium $Cs_{0,13}Zr_{0,26}Ca_{9,58}(PO_4)_6(OH)_2$ cristallisée au cœur de cristaux de phosphate mixte de calcium, de césium et de zirconium $Ca_{0,32}Cs_{0,22}Zr_{1,72}(PO_4)_3$;
- un phosphate mixte de calcium, césium et zirconium $Cs_{0,09}Zr_{0,23}Ca_{2,72}(PO_4)_2$;
- et une phase minoritaire de phosphate tétracalcique contenant un peu de césium $Cs_{0,02}Zr_{0,08}Ca_{3,56}(PO_4)_2O$.

Ce nouveau matériau composite obtenu a subi des tests de lixiviation* afin d'évaluer son comportement vis-à-vis de la corrosion aqueuse. La *figure 6* montre les valeurs de pH tout au long d'un test de lixiviation ; elles ont variées entre 4 et 6. Cette figure permet de visualiser la perte en césium depuis la réaction de synthèse en conditions hydrothermales jusqu'à la fin de l'expérience de lixiviation. Elle montre que la perte principale de césium s'effectue pendant la synthèse hydrothermale de la céramique (0,04 % en poids du césium initial se retrouve dans l'eau de synthèse, analysée en fin de réaction par ICP-MS) et que, une fois la céramique formée, la céramique ne relâche pour ainsi dire pas de césium pendant le test de lixiviation [32]. Ces résultats sont encourageants car pour la première fois, nous avons synthétisé un matériau donnant des valeurs très basses de relâchement du césium lors de tests de lixiviation. Ce procédé de synthèse à basse température d'une céramique au césium permet d'introduire le césium au sein de phosphates de calcium, apatitiques ou non, qui resteront stables en conditions de stockage géologique.

Les études actuellement en cours montrent que de manière similaire, il est possible de synthétiser à basse température, dans les mêmes conditions, une céramique composite à l'iode.

Conclusion

Il est intéressant d'observer comment au bout de 15 années de recherches, les idées et les études ont progressé. En effet, issue de l'étude d'analogues naturels, l'idée d'utiliser la structure apatitique pour confiner des déchets nucléaires a donné lieu à un grand nombre d'études. Elles ont permis d'augmenter les connaissances sur les apatites et de mieux comprendre le comportement singulier de cette structure vis-à-vis de l'irradiation. Des compositions chimiques spécifiques pour chaque déchet séparé (actinides, iode, césium) ont été identifiées, synthétisées, puis caractérisées de manière très précise. Ces recherches à caractère

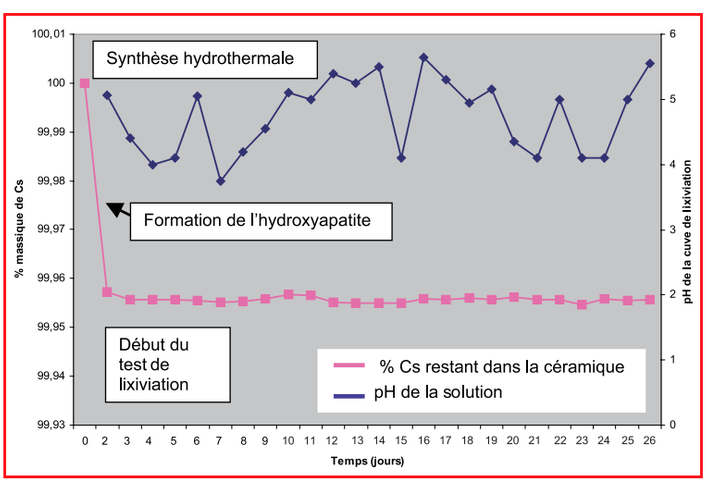


Figure 6 - Quantité de Cs restant dans la céramique et variation du pH de la solution pendant une expérience de lixiviation d'une céramique composite au Cs, élaborée à basse température.

fondamental ont motivé un grand nombre de chercheurs et abouti à des publications et des brevets.

Dans un deuxième temps, élaborer un matériau dense, capable de rassembler toutes les propriétés intéressantes de la structure apatitique, était un objectif obligatoire. Ce procédé, mal accepté par les industriels à cause de son coût et d'une mise en œuvre jugée délicate en milieu irradiant, n'a pas toujours abouti à un résultat pleinement satisfaisant, en particulier pour le césium et l'iode, mais il a le mérite d'avoir fait évoluer les recherches. En effet, est apparue alors l'idée d'un procédé basse température pour l'élaboration de céramiques à moindre coût, permettant d'aboutir à des matériaux composites, spécifiques de chaque type de déchet (actinides, césium, iode). Les études ne sont pas pour autant terminées ; elles peuvent progresser encore, puisque c'est seulement en 2006 que l'ensemble des résultats obtenus sera examiné par le Parlement, dans le cadre de la loi de 1991.

Remerciements

Les auteurs remercient les nombreux étudiants, stagiaires, chercheurs, ingénieurs, techniciens qui ont participé à ces études, financées par le CEA, la COGEMA, EDF, le CNRS, le GdR NOMADE et le CEREGE (Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement).

Références

[1] Carpena J., Kienast J.R., Ouzeghane K., Jehanno C., *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **1988**, *100*, p. 1237.
[2] Elliot J., *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, **1994**.
[3] Carpena J., Lacout J.-L., *L'Act. Chim.*, février **1997**, *2*, p. 3.
[4] Carpena J., Boyer L., Lacout J.-L., *Brevet n° 98 11334*, **1998**.
[5] Carpena J., Boyer L., Fialin M., Kienast J.R., Lacout J.-L., *C.R. Acad. Sc. de Paris, série Sci. de la Terre et des planètes*, **2001**, *333*, p. 373.
[6] Weber J., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **1992**, *65*, p. 88.
[7] Carpena J., Lacout J.-L., *Brevet français n° 93 08676*, **1993**.
[8] Boyer L., Carpena J., Lacout J.-L., *Solid State Ionics*, **1997**, *95*, p. 121.
[9] Veilleux D., Barthelemy N., Trombe J.-C., Verelst M., *J. of Mat. Science*, **2001**, *36*, p. 2245.
[10] Imbach J., Brunet F., Charpentier T., Virlet J., *EMPG VIII Abstract*, **2000**, p. 51.
[11] Benarouche V., Carpena J., *Rapport technique CEA*, **1998**.
[12] Boyer L., *Thèse de Doctorat 3e cycle*, INP-Toulouse, **1998**.
[13] Boyer L., Savariault J.-M., Carpena J., Lacout J.-L., *Acta Cryst.*, **1998**, *C54*, p. 1057.
[14] Boyer L., Piriou B., Carpena J., Lacout J.-L., *J. Alloys and Compounds*, **2000**, *311*, p. 143.
[15] Louise-Achille V., *Thèse de 3e cycle*, Université Paris 7, **1998**.
[16] Carpena J., Lacout J.-L., *European Union of Geosciences*, Strasbourg, avril **2001**.
[17] Coulet V., Ben Cherifa A., Rogez J., Carpena J., Jemal M., Mathieu J.-C., *32e JCAT*, Hammamet, Tunisie, **2001**.
[18] Soulet S., Chaumont J., Krupa J.C., Carpena J., Ruault M.O., *J. Nuclear Materials*, **2001**, *289*, p. 194.
[19] Carpena J., Chaumont J., Krupa J.C., Soulet S., *Atelier Irradiation du GdR NOMADE*, Caen, **2001**.
[20] Tisserand R., *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Université de Franche-Comté, **2004**.
[21] Tisserand R., Rebetez M., Grivet M., Bouffard S., Benyagoub A., Levesque F., Carpena J., *Nucl. Instr. Methods B*, **2004**, *215*, p. 129.
[22] Chaumont J., Soulet S., Krupa J.C., Carpena J., *J. Nuclear Materials*, **2002**, *301*, p. 122.
[23] Soulet S., Carpena J., Chaumont J., Kaitasov O., Ruault M.O., Krupa J.C., *Nucl. Instr. Methods B*, **2002**, *184*, p. 383.
[24] Meis C., Gale J.D., Boyer L., Carpena J., Gosset D., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, p. 22.
[25] Meis C., *J. Nucl. Mat.*, **2001**, *289(1-2)*, p. 167.
[26] Donazzon B., *Thèse de Doctorat 3e cycle*, INP-Toulouse, **1998**.
[27] Lacout J.-L., Medjoubie E., Hamad M., *J. Mater. Sc.: Mater. in Med.*, **1996**, *7*, p. 371.
[28] Carpena J., Donazzon B., Lacout J.-L., Freche M., *Brevet 97-16357*, **1997**.
[29] Carpena J., Donazzon B., Lacout J.-L., Dechambre M., *Brevet 97-16356*, **1997**.
[30] Domínguez M.I., Carpena J., Borschnek D., Centeno M.A., Odriozola J.A., Rose J., 1st European University chemical and biological approaches in environment, Marseille, 6-10 sept. **2004**.
[31] Carpena J., Donazzon B., Dacheux N., Daucé R., Fialin M., Genet M., Laurent Y., Ateliers Minéraux du GdR NOMADE, Sète, 29-31 oct. **2001**.
[32] Carpena J., Lebourvellec B., Lecrac O., Rehspringer J.L., Vilmenot P., Réunion NOMADE, Cadarache, **2004**.
[33] Sénamaud N., *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Université de Limoges, **1999**.
[34] Campayo L., *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Université de Limoges, **2002**.

J. Carpena

Joëlle Carpena
est professeur à l'Université Paul Cézanne-Aix Marseille 3* et a été directrice du GdR NOMADE jusqu'à fin 2001.

J.-L. Lacout

Jean-Louis Lacout
est professeur au CIRIMAT**.

* Centre européen de recherche et d'enseignement des géosciences de l'environnement, UMR 6635 CNRS-Université Aix-Marseille 3, BP 80, Europôle de l'Arbois, 13545 Aix-en-Provence Cedex.
Courriel : carpena@cerege.fr
** CIRIMAT, Laboratoire de physico-chimie des phosphates, ENSIACET, 118 route de Narbonne, 31078 Toulouse Cedex.
Courriel : JeanLouis.Lacout@ensiacet.fr

LSB GLASS TECHNOLOGY
LABO SERVICE BELGIUM SPRL
LABORATORY APPARATUS AND SCIENTIFIC INSTRUMENTS
INDUSTRIEZONE BLAUWE STEEN Heiveldekens 18
Tél. : 0032 3/457 75 15 - 0032 3/457 67 29
Fax : 0032 3/457 17 52
B- 2550 KONTICH - Belgique
info@LaboService.be

Comportement à long terme des verres nucléaires de type R7T7

Bilan des connaissances près de l'échéance de la loi Bataille

Stéphane Gin et Isabelle Ribet

Résumé Après une phase d'entreposage en surface ou subsurface, les verres R7T7 destinés au confinement des déchets de haute activité issus du traitement des combustibles usés seront probablement stockés en formation géologique profonde. A très long terme, l'eau conduira à la dégradation progressive du verre et au relâchement très lent dans le champ proche d'une partie des radioéléments qu'il contenait. Cet article fait le point sur les connaissances acquises sur le comportement des verres et montre comment ces connaissances sont utilisées pour prévoir les performances du verre en stockage géologique.

Mots-clés **Conditionnement des déchets, corrosion par l'eau, lixiviation, modélisation.**

Abstract **Long term behaviour of R7T7 nuclear glasses: synthesis of scientific knowledge**
After a period of interim storage, the R7T7 glasses designed for the high-level radioactive waste generated from spent fuel reprocessing will be probably stored into a deep geological formation. In the very long time, water will lead to the degradation of the glass and to the release in the nearfield of a part of the radionuclides. This article reviews the knowledge on the behaviour of glasses and shows how this knowledge is used to predict in a suitable manner the glass performance in repository condition.

Keywords **Waste conditioning, water altering, leaching, modelling.**

Figure 1 - **Colis de verre R7T7**.
Un colis pèse 400 kg et contient 150 litres de verre.

Dès le début de l'industrialisation de la filière électronucléaire, des solutions permettant de se prémunir contre la nocivité des déchets ont été recherchées. Le conditionnement des radionucléides présents dans les solutions de produits de fission issues du traitement des combustibles usés fit l'objet d'intenses recherches. Celles-ci se sont orientées vers des matrices solides capables d'accommoder dans leur structure un grand nombre d'éléments, produits de fission et actinides mineurs provenant de la combustion de l'oxyde d'uranium en réacteur nucléaire. Cette fonction de très large accommodation chimique a conduit à l'adoption de structures vitreuses, dont le désordre constitutif est ainsi mis à profit.

Ainsi naquirent les verres R7T7 du nom des ateliers de vitrification de La Hague dans lesquels ils sont élaborés (voir *encadré*).

Données de base sur le verre R7T7

A ce jour, plus de 10 000 colis de 400 kg de verre chacun ont été produits par COGEMA dans les ateliers de La Hague. L'activité totale confinée dans ces verres atteint quelques 60 millions de curies α ($2{,}2.10^{18}$ Bq) et 4 milliards de curies $\beta\gamma$ ($1{,}5.10^{20}$ Bq).

Pour permettre leur manutention et faciliter leur gestion, les verres sont conditionnés dans des conteneurs métalliques (*figure 1*).

Le *tableau I* montre le domaine de composition de ces verres. Au sein de ce domaine, les propriétés de base des verres comme l'homogénéité et la durabilité chimique sont garanties.

Les études de comportement à long terme ont pour objectif de comprendre l'évolution du verre sous sollicitations internes (auto-irradiation, chaleur) et surtout externes (notamment l'altération par l'eau) en vue de modéliser le taux

Tableau I - Domaine de composition du verre R7T7 (% massique).

	Composition nominale	Intervalle spécifié	
		min	max
SiO_2	45,1	42,4	51,7
B_2O_3	13,9	12,4	16,5
Al_2O_3	4,9	3,6	6,6
Na_2O	9,8	8,1	11,0
CaO	4,0	3,5	4,8
Fe_2O_3	2,9		< 4,5
NiO	0,4		< 0,5
Cr_2O_3	0,5		< 0,6
P_2O_5	0,3		< 1,0
Li_2O	2,0	1,6	2,4
ZnO	2,5	2,2	2,8
Oxydes de produits de fission, de Zr, d'actinides et de fines	12,8	4,2	18,5
Oxydes d'actinides	0,9		
$SiO_2 + B_2O_3 + Al_2O_3$		> 60	

de relâchement des radioéléments en situation de stockage géologique[1].

L'activité contenue dans les matrices vitreuses est en principe susceptible de causer des modifications structurales (défauts dus aux rayonnements émis, génération d'atomes d'hélium…). Les études menées sur l'auto-irradiation des verres (*figure 2*) montrent que ces perturbations resteront faibles à toutes les échelles de temps, et ce grâce à la souplesse du réseau vitreux qui le rend très peu sensible à ces perturbations structurales. Il en est de même pour la température qui n'est pas en mesure d'activer la cristallisation du verre. Les mécanismes d'altération à considérer pour quantifier le relâchement des radioéléments sont par conséquent ceux qui résultent de l'action de l'eau souterraine après resaturation du site et dégradation des enveloppes métalliques.

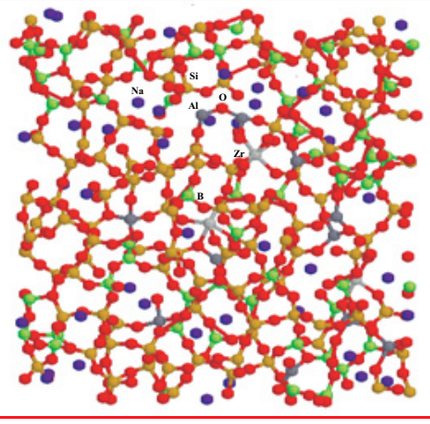


Figure 2 - **Structure simulée par dynamique moléculaire d'un verre nucléaire simplifié**.
Les atomes considérés, à savoir O, Si, B, Na, Al, Ca et Zr, représentent plus de 85 % en mole de la composition du verre R7T7. C'est à partir de simulations à l'échelle atomique de ce type que les principaux mécanismes impliqués dans les processus d'auto-irradiation ont pu être identifiés.

Mécanismes d'altération par l'eau et cinétiques réactionnelles

En présence d'eau, le verre R7T7, comme la plupart des borosilicates, est le siège de phénomènes variés, attribuables pour certains à la nature des liaisons chimiques au sein de la structure vitreuse, et pour d'autres, aux propriétés des espèces dissoutes. Parmi les principaux mécanismes, citons : les échanges d'ions (interdiffusion), l'hydrolyse des éléments formateurs du réseau vitreux, la condensation à l'interface réactionnelle d'une fraction de la silice hydrolysée ainsi que des éléments faiblement solubles, ou encore la précipitation de phases secondaires à partir d'espèces aqueuses [1]. Examinons ces mécanismes :

Le terme d'interdiffusion recouvre généralement la diffusion de l'eau dans le verre et l'échange entre les protons et les alcalins faiblement liés au réseau vitreux. C'est un phénomène mineur dont la seule conséquence est l'élévation du pH.

L'hydrolyse quant-à-elle conduit à une dissolution congruente du verre. Ce mécanisme est activé d'une part par la température et d'autre part par les ions H^+ et OH^-. Le bore ayant un fort pouvoir tampon, le pH se stabilise rapidement autour de 9, valeur limite au-delà de laquelle la solubilité de la silice augmente fortement.

La condensation *in situ* d'une partie des éléments hydrolysés est à l'origine de la formation d'un gel (matériau amorphe, poreux et hydraté) qui peut devenir passivant, notamment si le taux de condensation de la silice est élevé. Un gel passivant limite fortement le transfert des espèces réactives, et donc l'altération du verre. En condition de stockage, il est attendu que le gel joue un rôle passivant et piège de surcroît les radioéléments par des mécanismes de sorption et co-précipitation. La stabilité à long terme du gel a fait l'objet d'études approfondies, que ce soit pour définir son domaine de stabilité ou juger de sa pérennité. A ce titre, les travaux sur les analogues naturels comme la palagonite[2] se sont révélés extrêmement précieux.

Aux températures d'intérêt du stockage (25-90 °C), la précipitation de phases secondaires conduit majoritairement au développement de phyllosilicates à l'interface gel-solution. Les éléments majeurs du verre comme Si et Al sont partagés entre le gel et les phases secondaires.

La *figure 3* montre à titre d'illustration les produits d'altération du verre R7T7 formés après quelques mois en eau pure.

La cinétique d'altération du verre R7T7, que l'on mesure expérimentalement à partir des éléments traceurs comme le bore ou le sodium passés en solution, dépend de la composition du verre, du progrès de la réaction et des conditions de l'expérience (pH, température, taux de nouvellement de la solution, rapport surface de verre sur volume de solution (S/V), composition de la solution et des autres matériaux solides simulant les différentes barrières de confinement…). Pour illustrer la succession des mécanismes contrôlant la cinétique de dissolution du verre, on peut prendre l'exemple d'un test statique qui consiste à mesurer la cinétique d'altération d'un échantillon de verre sain placé dans de l'eau initialement pure. On est amené à distinguer ainsi plusieurs régimes successifs (*figure 4*) : relâchement préférentiel des alcalins, vitesse initiale, chute de vitesse de plusieurs ordres de grandeur et vitesse résiduelle. Dans des conditions de pH très basiques (pH > 10,7 à 90 °C), des reprises d'altération peuvent également survenir [2], mais les conditions d'occurrence d'un tel phénomène ne sont pas pertinentes vis-à-vis du stockage géologique. Les modèles prévoient en effet un

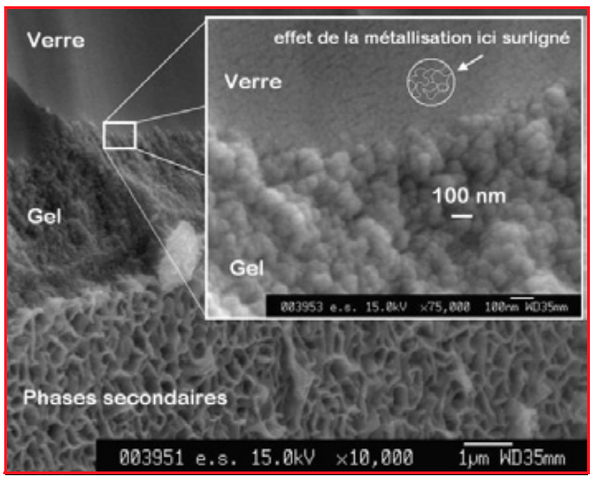


Figure 3 - Image MEB d'un échantillon de verre R7T7 altéré quatre mois en eau initialement pure et à 150 °C.
Cette image en semi-profil permet de distinguer successivement la couche externe de phyllosilicates précipités à partir de la solution, le gel poreux formé par condensation *in situ* et le verre sain sous-jacent.

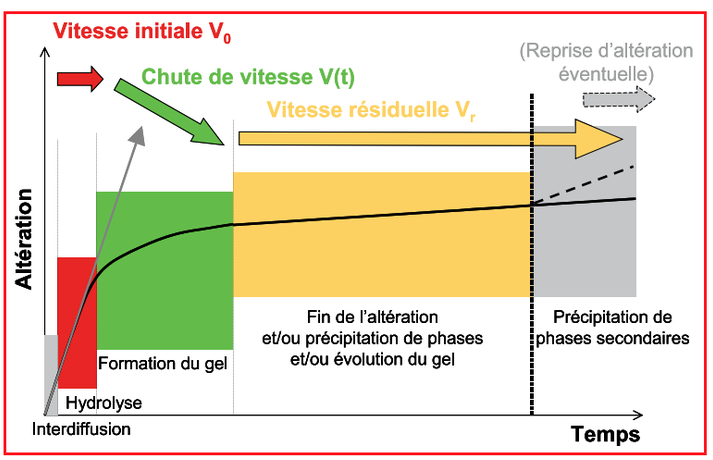


Figure 4 - Représentation schématique des mécanismes prépondérants contrôlant la cinétique d'altération du verre.
Ce schéma peut s'appliquer à tout type de verre, mais selon les compositions envisagées et les conditions d'altération, les différentes phases auront des développements plus ou moins importants, voire nuls (ainsi, les reprises d'altération ne sont pas applicables aux verres R7T7 ou seulement dans des situations extrêmes).

pH au contact du verre au plus égal à celui imposé par le verre, à savoir 9,5.

Le *tableau II* donne les temps caractéristiques de ces différents régimes cinétiques pour une expérience type, réalisée sur le verre R7T7 de référence à la température de 90 °C et pour un rapport S/V de 10 cm^{-1} (cela correspond à une lame d'eau de 100 µm sur la surface du verre).

Ces faits expérimentaux appellent plusieurs remarques :

Tableau II - Quelques ordres de grandeur des temps caractéristiques et vitesse d'altération du verre R7T7.
Ces durées sont données à titre indicatif. Elles dépendent dans une large mesure des conditions d'altération.

Régime cinétique	Mécanisme limitant	Durée approximative	Épaisseur altérée
Relâchement préférentiel d'alcalins	Interdiffusion	Quelques secondes	10 nm
Vitesse initiale (V_0)	Hydrolyse du réseau vitreux	1 h	40 nm
Chute de vitesse (V(t))	Formation d'un gel protecteur	1 000 j	430 nm
Vitesse résiduelle (V_r)	Plusieurs mécanismes possibles : étude en cours	Potentiellement jusqu'à l'altération totale du verre	≈ 25 nm/an
Reprise d'altération (uniquement à pH > 10,7)	Précipitation de phases secondaires (zéolites)	Dépend de la vitesse de précipitation de la zéolite	-

• On a signalé plus haut que la forte chute de la vitesse d'altération du verre était attribuable à la formation d'un gel passivant. Il faut comprendre par là que les réorganisations au sein du gel conduisent à une fermeture partielle voire totale de la porosité : des simulations à l'échelle atomique par des méthodes Monte Carlo, ainsi que des comparaisons de surfaces spécifiques par adsorption de gaz et diffusion de rayons X aux petits angles en attestent [3]. Il faut noter qu'en parallèle à cette approche, il existe toujours un cadre théorique basé sur la théorie de l'état de transition qui conduit certains auteurs à proposer une limitation de la cinétique d'altération du verre par diminution de l'affinité chimique entre le verre hydraté et la solution à l'interface réactionnelle, mais les lois qui en découlent restent largement empiriques car elles n'intègrent pas de description microscopique des processus à l'interface réactionnelle [4]. Ce débat reste toutefois purement académique dans la mesure où les incertitudes conceptuelles qui résultent de ces différentes approches théoriques n'ont pas de conséquences sur les estimations de performances à long terme.

• Au laboratoire, les expériences en **système fermé** montrent qu'un régime résiduel est atteint à partir du moment où la solution est saturée en silice (cette saturation peut être vue comme un équilibre entre le gel et la solution). Le temps d'atteinte de ce régime dépend essentiellement du rapport S/V et varie entre quelques heures et quelques mois. L'épaisseur de verre altéré pendant cette phase transitoire varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres. En **milieu ouvert**, une vitesse résiduelle plus élevée que celle mesurée en statique pourrait perdurer si le taux de renouvellement de la solution permettait d'assurer une lente dissolution du gel en maintenant la solution sous-saturée par rapport à ce dernier. Dans un stockage géologique que l'on peut assimiler à un milieu ouvert mais avec un taux de renouvellement de l'eau très faible, le verre s'altérera à une vitesse proche de celle mesurée au laboratoire à partir de tests statiques, à partir du moment où l'environnement proche du verre est saturé en silice. Actuellement, les études en cours montrent qu'en système fermé, la vitesse résiduelle est constante à l'échelle du laboratoire, mais il n'est pas exclu qu'à plus long terme cette dernière diminue. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer cette vitesse : la diffusion de l'eau dans le verre, la précipitation de phases secondaires, l'évolution du gel protecteur (dissolution, maturation de la texture poreuse). Deux résultats importants ont été acquis récemment. Tout d'abord, l'énergie d'activation associée à la vitesse résiduelle du verre R7T7 de référence a été déterminée entre 50 et 180 °C. Elle est constante sur toute la gamme de température et vaut environ 50 kJ/mol. Une telle valeur,

intermédiaire entre celle déterminée pour la vitesse initiale (73 kJ/mol) et un phénomène de diffusion pure (≈ 20 kJ/mol) indique qu'un mécanisme de type transport réactif pourrait contrôler ce régime (combinaison possible de plusieurs mécanismes). Ensuite, il a été montré que la vitesse résiduelle est quasi indépendante du rapport S/V, contrairement à la chute de vitesse. Comme la composition de la solution dépend fortement du rapport S/V, ce résultat suggère que le mécanisme associé est indépendant de la composition de la solution, et d'autre part que la vitesse est la même sur toute la surface interne du bloc de verre soumise à l'altération. Compte tenu de son importance sur le long terme, la vitesse résiduelle fait encore l'objet de travaux complémentaires en vue d'en préciser et d'en modéliser les mécanismes clés.

• En conditions de stockage, seuls le temps de formation d'un gel protecteur et le maintien à long terme d'une vitesse résiduelle sont déterminants. L'interdiffusion est considérée comme négligeable et les reprises d'altération hors des conditions d'application.

Les régimes de vitesse initiale V_0, de chute de vitesse V(t) et de vitesse résiduelle V_r ont été paramétrés au sein du domaine R7T7 à partir de travaux basés sur des plans d'expériences. La sensibilité de ces régimes vis-à-vis de la composition du verre est d'un facteur 3 sur V_0, 6 sur la chute de vitesse V(t), et aux alentours de 10 sur V_r.

Influence des matériaux de stockage

Il est établi de longue date que la plupart des matériaux du champ proche (produits de corrosion des conteneurs et argiles* de la barrière ouvragée ou du site) conduisent à augmenter l'altération du verre en consommant une partie des principaux éléments formateurs du gel et notamment le silicium [1]. Cet effet est généralement transitoire et il est possible de le modéliser de façon simple par le biais d'une capacité de sorption de la silice. Les travaux récents menés sur les couplages entre le verre et les matériaux du champ proche montrent d'une part que la surface interne du bloc de verre sera très peu sensible à l'environnement, et d'autre part qu'une séparation physique même minime entre le verre et les matériaux sorbants permet de limiter considérablement cet effet de « pompe à silice » [5].

Modélisation prédictive

Un modèle opérationnel intégrant tous les phénomènes clés décrits plus haut a été développé par le CEA dans le but de prédire le comportement à long terme des verres R7T7 en stockage de la manière la plus robuste et réaliste possible, tout en conservant des marges suffisantes pour tenir compte des incertitudes paramétriques et conceptuelles [6]. Le concept de stockage retenu est basé sur celui proposé par l'Andra. Il considère le colis de verre, un surconteneur en fer de plusieurs centimètres d'épaisseur, une barrière ouvragée argileuse optionnelle et un site argileux.

Le modèle opérationnel fait l'hypothèse conservative que le verre s'altérera en vitesse initiale jusqu'à saturation en silice des produits de corrosion des conteneurs métalliques. Passé ce régime initial, un gel passivant se formera rapidement et conduira au régime de vitesse résiduelle.

Le colis de verre offre à l'eau une surface notablement plus élevée que sa simple surface géométrique car le refroidissement rapide qu'il a subi après son élaboration a conduit au développement d'un réseau de fissures. De manière générale, l'accessibilité de l'eau à ces fissures joue un rôle prépondérant dans le contrôle de vitesse d'altération : moins les surfaces sont accessibles et plus la cinétique d'altération chute rapidement. De ce fait, le régime de vitesse dominant pour la grande majorité des fissures à l'intérieur du bloc de verre devient très rapidement le régime de vitesse résiduelle, alors que les surfaces extérieures peuvent subir plus longtemps un régime de vitesse initiale. Cette caractéristique conduit à définir la notion de « surface utile », qui permet de passer de la vitesse d'altération à la quantité de verre altérée : lorsqu'un bloc de verre est altéré en conditions de vitesse résiduelle, la surface utile correspond à l'ensemble des surfaces développées par le bloc (extérieur et fissures), qui s'altèrent toutes à la même vitesse. Lorsqu'en revanche un bloc de verre est altéré en conditions de vitesse initiale, seules les surfaces aisément accessibles à l'eau s'altèrent effectivement à cette vitesse, et la surface utile est moindre. Le couplage entre la vitesse et la surface utile du colis à été réalisé à partir d'études expérimentales sur colis échelle 1[(3)] de verre R7T7 inactifs. Ces essais ont conduit à considérer une surface effective de l'ordre de 10 m^2 par colis pour les régimes V_0 et V(t) et de 70 m^2 pour le régime résiduel.

La *figure 5* montre l'évolution de la radiotoxicité relâchée par le colis de verre compte tenu de son altération. Cette

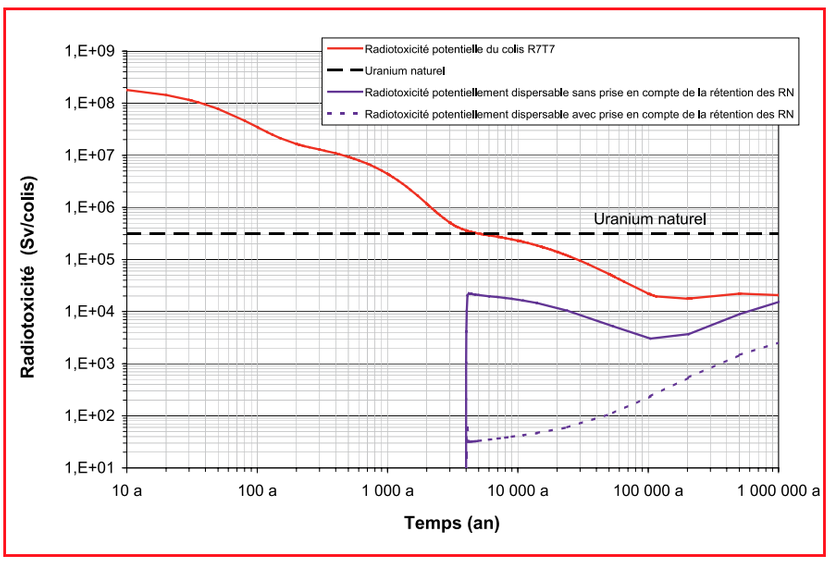


Figure 5 - Exemples de calculs de performance du verre R7T7 en condition de stockage géologique.
Comparaison de la radiotoxicité relâchée du verre du fait de son altération à la radiotoxicité du colis entier et à celle de l'uranium naturel.

activité est donc potentiellement dispersable dans l'environnement. Le calcul est fait en considérant d'abord un scénario d'évolution normal pour lequel l'altération du verre commence à 4 000 ans[4]. Les chiffres exprimés en sieverts par colis sont à comparer d'une part à la radiotoxicité potentielle du colis de verre qui diminue au cours du temps grâce à la décroissance radioactive, et d'autre part à la radiotoxicité potentielle de l'uranium naturel[5].

Ces courbes appellent plusieurs commentaires :

• De manière générale, que l'on se projette à 10 000 ou 100 000 ans, le verre R7T7 présente un important pouvoir de confinement vis-à-vis des radioéléments qu'il contient. Par ailleurs, compte tenu des marges prises, on est en mesure de garantir aujourd'hui que dans un scénario normal[6], l'activité relâchée des colis de verre engendrera une radiotoxicité potentielle très inférieure à celle d'un gisement contenant tout l'uranium prélevé au milieu naturel pour fabriquer les combustibles.

• De manière plus détaillée, on peut noter que l'altération du verre procède selon deux régimes principaux. Le premier, assez bref, correspond à la phase de saturation des produits de corrosion des conteneurs métalliques et le second à l'altération du verre en régime résiduel. Le régime de chute de vitesse n'a pas d'influence sur les quantités de verre altéré en raison de sa durée extrêmement brève qui est de l'ordre de un an pour le cas de référence (0,4 µm de verre altéré). Ensuite, la vitesse résiduelle conduit à un relâchement de radioéléments quasi constant au cours du temps. La durée de vie du colis de verre dans ce scénario serait de plusieurs centaines de milliers d'années.

• Dans ce modèle opérationnel, les radioéléments sont relâchés du verre à la même vitesse que le bore, élément le plus mobile du verre. Cette hypothèse est très conservative, car elle n'intègre pas les phénomènes de rétention des produits de fission et actinides dans le gel. La prise en compte de ces phénomènes (courbe pointillée bleue) conduit à un gain supplémentaire d'environ deux ordres de grandeur dans les quelques milliers d'années qui suivent le début de l'altération, puis un ordre de grandeur après.

Validation des modèles

La nécessité de valider la prédiction des modèles vient du fait qu'il n'est pas possible de simuler au laboratoire l'altération des colis de verre sur des périodes géologiques. Les études dites de validation sont de différentes natures. D'une part, les travaux sur les analogues naturels tendent à montrer qu'à l'échelle des temps considérés et quel que soit l'environnement, les verres volcaniques et notamment basaltiques, considérés comme de bons analogues des verres nucléaires, s'altèrent à des vitesses moyennes très inférieures à leur vitesse initiale [7]. D'autre part, les tests intégraux et *in situ* destinés à simuler les couplages dans le stockage indiquent que les phénomènes dominants sont bien intégrés dans les modèles, et par conséquent que les transitoires chimiques sont correctement quantifiés. Comme cela a été dit précédemment, l'effort doit à présent porter sur le régime résiduel dont on connaît peu la sensibilité aux paramètres d'environnement. Les projets européens tels que CORALUS (5^{e} PCRD) et NF-Pro (6^{e} PCRD) permettront de progresser dans cette voie.

Bilan-perspectives

Les études menées sur le verre R7T7 dans le cadre de la loi de 1991* ont permis de bâtir des modèles robustes sur lesquels s'appuie notamment l'Andra pour l'évaluation de leurs performances. Le verre est une matrice de confinement adaptée au stockage profond, mais dont les performances peuvent dépendre de l'environnement. En conséquence, le choix des matériaux constituant les différentes barrières et le design du stockage influent directement sur la durée de vie des verres.

Les études de base devront se poursuivre d'une part pour prendre en compte les futures optimisations de concepts de l'Andra, et d'autre part parce que certaines questions scientifiques nécessitent encore des approfondissements. Parmi elles :

- la compréhension fine et la modélisation mécanistique de la vitesse résiduelle,
- l'approfondissement des connaissances sur les couplages entre le verre et le champ proche par le biais d'expériences spécifiques et l'utilisation de modèles couplés chimie-transport,
- la prise en compte du comportement spécifique des radionucléides* et notamment leur rétention dans les produits d'altération du verre,
- la poursuite des travaux de validation des prédictions à partir d'analogues naturels et archéologiques.

Remerciements

Cette problématique a fait l'objet de travaux scientifiques au CEA depuis le début des années 80, impliquant de nombreux partenariats. Les auteurs remercient la Communauté européenne, la COGEMA, l'Andra et EDF pour leur soutien financier.

Notes

(1) Une période de 10 000 ans est généralement retenue pour les démonstrations de sûreté parce qu'elle correspond à la durée au bout de laquelle l'activité des colis de verre sera équivalente à la radioactivité naturelle du minerai d'uranium qui a servi à fabriquer le combustible.
(2) La palagonite est le terme qui désigne le gel formé au cours de l'altération par l'eau du verre basaltique.
(3) Colis de la même taille que les colis industriels.
(4) Cette durée correspond à la durée d'étanchéité retenue par le surconteneur métallique.
(5) On considère pour ces calculs que 10 t d'uranium naturel ou encore 1,5 t d'uranium enrichis à 3,5 % en ^{235}U ont été nécessaires pour donner en fin de cycle un colis de verre R7T7. La radiotoxicité d'une tonne d'uranium naturel est de $3{,}2.10^{4}$ Sv.
(6) C'est-à-dire pour les conditions thermique, hydraulique et chimique au niveau des alvéoles de stockage évoluant conformément aux prévisions.

Références

[1] Vernaz E., Gin S., Jégou C., Ribet I., Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling, *J. of Nuclear Materials*, **2001**, *298 (1, 2)*, p. 27.
[2] Ribet S., Gin S., Role of neoformed phases on the mechanisms controlling the resumption of SON68 glass alteration in alkaline media, *J. of Nuclear Materials*, **2004**, *324*, p. 152.
[3] Ledieu A., *Altération par l'eau des verres borosilicatés : expériences, modélisation et simulations Monte Carlo*, Thèse de doctorat, École polytechnique, **2004**.

[4] Grambow B., Muller R., First-order dissolution rate law and the role of surface layers in glass performance assessment, *J. of Nuclear Materials*, **2001**, *298 (1, 2)*, p. 112.
[5] Gin S., Thierry F., Minet Y., Nuclear glass alteration in clay: assessment of the effect of direct contact between the materials through experimental and modeling approach, Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, *Mater. Res. Soc.*, **2004** , *807*, p. 133.
[6] Ribet I., Gin S., Godon N., Minet Y., Jollivet P., Frugier P., Vernaz E., Cavedon J.M., Petitjean V., The V0-Vr operational model for the long-term behaviour of vitrified waste packages, Conférence Atalante 2004, Nîmes, 21-24 juin **2004**.
[7] Crovisier J.L., Advocat T., Dussossoy J.-L., Nature and role of natural alteration gels formed on the surface of ancient volcanic glasses (Natural analogs of waste containment glasses), *J. of Nuclear Materials*, **2003**, *321*, p. 91.

S. Gin

Stéphane Gin est chef du Laboratoire d'étude du comportement à long terme des matériaux de conditionnement au CEA Valrhô*.

I. Ribet

Isabelle Ribet est assistante du chef de service d'étude et comportement des matériaux de conditionnement au CEA Valrhô*.

* CEA Valrhô, DTCD/SECM/LCLT, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex.
Courriel : GIN@atil.cea.fr

CARC·ARC
De la **découverte** à l'**innovation**...
From **Discovery** to **Innovation**...

En partenariat avec / In partnership with
UNIVERSITY OF ALBERTA

200P + i^2 + Eq → INNT

A l'Institut national de nanotechnologie du Canada (INNT) nous savons que notre succès repose sur le rassemblement du meilleur personnel (P) dans les meilleures installations (*i*) avec le meilleur équipement (Eq). Dans quelques mois, nous déménagerons dans un établissement de pointe qui abritera le laboratoire le plus « tranquille » au Canada ainsi que la meilleure collection d'instruments de microscopie électronique et de science des surfaces au pays.

Nous avons besoin des personnes les plus compétentes. Au cours des deux prochaines années, nous allons embaucher des douzaines de nouveaux chercheurs et du personnel de support technique. Pour de plus amples renseignements, visitez notre site Web.

www.nanotech.gc.ca

200P + f^2 + Eq → NINT

At Canada's National Institute for Nanotechnology (NINT), we know that our success will come from bringing together the best people (P) in the best facilities (*f*) with the best equipment (Eq). In a few months, we will be moving into a state-of-the-art facility that includes the 'quietest' lab space in Canada and houses the best collection of microscopy and surface science equipment in the country .

What we need are the best people. Over the next two years, we will be hiring dozens of new researchers and technical support staff. Please visit our website to learn more.

www.nanotech.gc.ca

Canada
Alberta GOVERNMENT OF ALBERTA

Prédire la corrosion des conteneurs de stockage

Jean-Marie Gras

Résumé La fonction principale du conteneur de déchets de haute activité et à vie longue (HAVL) dans un stockage est d'assurer un confinement complet des déchets pendant un à plusieurs millénaires. Les aciers non ou faiblement alliés sont envisagés par l'Andra comme matériau de conteneur. Ces aciers sont tolérants vis-à-vis de la chimie des eaux et présentent une bonne capacité de démonstration des performances requises en tenue à la corrosion. Pour améliorer la crédibilité scientifique de la prévision à long terme et accroître la robustesse de la démonstration, il est nécessaire d'approfondir notre compréhension des mécanismes de la corrosion du conteneur couplée avec son champ proche.

Mots-clés **Stockage, conteneur, acier au carbone, corrosion à long terme.**

Abstract **Material chemistry for waste management: life prediction for HLW containers**
All concepts for the geological disposal of high-level nuclear wastes (HLW) are based on a multibarrier system to prevent radionuclides from entering the biosphere until radioactive toxicity has decayed to a harmless level. As part of the multibarrier system the container is a high integrity barrier; most of the other ones are retardation and/or dilution barriers. So corrosion resistance of container materials in underground repositories is an important issue for the safe disposal of HLW. In France, carbon steel is envisaged as container material.
Corrosion-allowance materials (e.g. carbon steel and low alloy steels) are *tolerant* to large chemistry variations and show several attractive characteristics for safety requirements. Different and complementary approaches were developed for long-term performance predictions.

Keywords **Nuclear waste, container, carbon steel, long-term corrosion.**

Les fonctions du conteneur et son rôle dans le stockage

Le conteneur – ou le surconteneur[(1)] – des colis de déchets est un composant important de la sûreté du stockage. Il assure des fonctions à court terme (sûreté de la manutention des colis au cours de leur entreposage et de la période de réversibilité du stockage, protection radiologique...). Après fermeture du stockage, une phase de confinement complet est exigée pour les déchets HAVL* : la fonction du conteneur est alors d'empêcher l'accès de l'eau du site de stockage aux déchets. Pendant cette période, il s'agit notamment de bénéficier de l'épuisement des produits de fission à vie courte et donc les plus toxiques (^{137}Cs, ^{90}Sr), et par ailleurs d'éviter un relâchement de radionucléides* alors que les colis et leur environnement sont encore chauds. Cette phase de confinement complet correspond à une période d'environ un millier d'années pour les déchets vitrifiés, et probablement de plusieurs milliers d'années pour les combustibles usés à haut taux de combustion, s'ils étaient considérés comme des déchets à stocker.

L'exigence d'un confinement sur de telles durées et les contraintes physico-chimiques attendues sur les colis de déchets ont conduit, pour les déchets HAVL, à privilégier les matériaux métalliques plutôt que d'autres matériaux comme les bétons ou les céramiques. Convenablement choisis et fabriqués, les métaux offrent en effet à l'ingénieur de grands avantages (bonne ductilité, soudabilité, bonnes caractéristiques mécaniques...).

La durabilité du conteneur dans un stockage géologique est conditionnée principalement par la résistance à la corrosion du matériau choisi, la corrosion constituant le principal processus de dégradation des métaux attendu en stockage. Les eaux souterraines provoqueront une oxydation plus ou moins rapide du matériau (avec formation d'espèces de type oxyhydroxyde, carbonate, sulfure...), qui aura pour conséquence ultime la perte de la fonction d'isolement du déchet.

Les matériaux métalliques envisagés

Les matériaux métalliques envisagés pour le conteneurage des déchets HAVL peuvent être classés en trois grandes familles :

- les matériaux dits *consommables* (« corrosion-allowance materials »), à utiliser avec une surépaisseur de corrosion ;
- les matériaux dits *non consommables* (« corrosion-resistant materials »), parmi lesquels on distingue :

- les matériaux dits *passivables*,
- les matériaux *thermodynamiquement stables*.

Les aciers non ou faiblement alliés, la fonte et le cuivre en milieu oxydant font partie de la catégorie des matériaux consommables : grâce à la couche d'oxyde dont ils se recouvrent, ils présentent une vitesse de corrosion généralisée modérée, typiquement de l'ordre de quelques micromètres par an dans un milieu à pH neutre ou légèrement alcalin tel que les milieux géologiques profonds.

Les matériaux passivables sont ceux qui sont utilisés dans des conditions de pH et de potentiel redox où ils se recouvrent d'une couche passive qui rend leur vitesse de corrosion généralisée extrêmement faible (quelques nanomètres par an). Les alliages inoxydables austénitiques (aciers inoxydables Fe-Cr-Ni, alliages de nickel, chrome et molybdène) et les alliages de titane font partie de cette famille.

Les matériaux thermodynamiquement stables sont ceux qui sont utilisés dans leur domaine d'immunité, où la phase métallique est la seule forme solide thermodynamiquement stable. C'est, par exemple, le cas du cuivre en milieu réducteur et exempt de tout complexant.

Le *tableau I* indique les solutions envisagées dans différents pays. A ce jour, les aciers non ou faiblement alliés constituent la solution de référence de l'Andra, comme dans d'autres pays (Allemagne, Espagne, Japon, Royaume-Uni, Suisse) ; ces matériaux sont mis en œuvre assez facilement et à un coût modéré ; la corrosion généralisée est la forme d'attaque dimensionnant la durabilité de conteneurs en acier non ou faiblement allié. Les matériaux passivables (aciers inoxydables austénitiques, alliages nickel-chrome-molybdène, les alliages de titane éventuellement) ont été envisagés par l'Andra comme alternative, cette option étant également étudiée à l'étranger (Belgique, États-Unis) ; ils sont caractérisés par des vitesses de corrosion généralisée beaucoup plus faibles que les aciers non alliés, mais sont susceptibles de s'endommager par corrosion par piqûres ou par effet de crevasse[2] ; la corrosion localisée est la forme d'attaque dimensionnant la durabilité de conteneurs en alliage passivable. Les durabilités attendues varient entre environ 100 000 ans pour le cuivre (solution scandinave pour le granite) et quelques milliers d'années pour les autres matériaux.

Tableau I - Matériaux de (sur)conteneurs envisagés.
En italique : solution étudiée comme alternative éventuelle.

Matériaux	Surconteneur pour déchets vitrifiés	Conteneur de combustibles usés
Aciers non ou faiblement alliés, fontes	France (stockage dans l'argile) Japon Royaume-Uni Suisse	Allemagne Espagne France (stockage dans l'argile)
Alliages inoxydables (aciers inoxydables austénitiques, alliages de nickel)	Belgique	États-Unis
Cuivre		Canada Finlande Suède
Alliages de titane	*Japon*	*Canada*

Les matériaux consommables (aciers non ou faiblement alliés) nécessitent l'utilisation de surépaisseurs de corrosion pouvant atteindre plusieurs centimètres, mais leur comportement à long terme est *a priori* plus facile à prévoir que celui des alliages passivables. La sensibilité de ces derniers aux différents phénomènes de corrosion localisée (par piqûres ou par effet de crevasse) rend délicate, dans l'état actuel des connaissances, la prédiction de leur durée de vie à long terme.

La corrosion généralisée des aciers non ou faiblement alliés en conditions désaérées génère une production d'hydrogène.

D'autres risques de corrosion localisée[3] doivent encore être pris en compte :
- la corrosion sous contrainte pour les aciers au carbone (en présence de carbonates), le cuivre (en présence de nitrites ou d'ammoniac), les aciers inoxydables (en présence de chlorures) ;
- la fragilisation par l'hydrogène pour les alliages de titane et les aciers faiblement alliés ;
- la corrosion intergranulaire en milieu oxydant pour les alliages inoxydables à l'état sensibilisé.

Les analogues anciens, lorsqu'ils existent, peuvent constituer un argument de prévision de la durabilité d'un conteneur de stockage. Les objets archéologiques en métaux cuivreux et ferreux (notamment de l'époque romaine) sont abondants. En revanche, pour le titane et les alliages inoxydables, on ne dispose évidemment pas de cette possibilité de « retour » vers le passé !

La chimie du stockage (au voisinage des colis de déchets)

Pour pouvoir prédire la résistance à la corrosion des matériaux métalliques dans un stockage, il est nécessaire de connaître la chimie de l'environnement du conteneur et son évolution dans le temps.

La chimie de l'eau (pH, Eh, espèces en solution) au contact des matériaux métalliques va être influencée par :
- la nature chimique des milieux poreux environnants (argileux ou cimentaires), qui imposeront un pH neutre ou alcalin ;
- la chimie des eaux de site (milieu anoxique* mais, souvent, présence de chlorures notamment) ;
- les espèces chimiques apportées par la réalisation et l'exploitation des alvéoles de stockage (par exemple l'air et notamment l'oxygène occlus dans les alvéoles) ;
- les espèces chimiques créées par une éventuelle radiolyse de l'eau (H_2O_2).

Dans les milieux neutres ou alcalins imposés par les matériaux d'environnement, le potentiel redox du milieu est probablement le paramètre le plus important vis-à-vis de la corrosion : il influence fortement la cinétique de corrosion généralisée des matériaux consommables et détermine les conditions d'amorçage ou de propagation de la corrosion localisée des alliages passivables. La présence d'oxygène dissous (et son éventuel renouvellement) dans l'eau au contact des matériaux métalliques sera donc un élément déterminant vis-à-vis des risques et des cinétiques de corrosion.

Après la fermeture du stockage, l'eau reviendra dans la zone qui aura été partiellement drainée durant la phase d'exploitation, saturant progressivement le champ proche. Le milieu en contact avec le conteneur sera alors oxydant, du fait de la présence d'oxygène dissous dans cette eau et d'air occlus dans le champ proche. Avec le temps, l'oxygène sera consommé par la corrosion du conteneur ainsi que par l'oxydation de minéraux (pyrite...) et de la matière organique présents dans le champ proche et la roche. Le milieu deviendra relativement réducteur. La consommation de l'oxygène permettra de passer de conditions oxydantes plutôt défavorables pour les matériaux métalliques à des conditions désaérées, favorables à la limitation des processus de corrosion généralisée ou localisée.

En l'absence d'oxygène, la corrosion du conteneur résultera de la réduction de l'eau ou éventuellement de celle d'autres oxydants disponibles (e.g. espèces soufrées telles les ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, les ions Fe^{3+}).

La possibilité d'interactions entre les micro-organismes présents dans un site de stockage et les matériaux de conteneur doit être également prise en compte, et le risque de corrosion bactérienne envisagé.

L'influence de la température dépend des matériaux et des modes de corrosion considérés. Le rayonnement gamma peut entraîner une modification des conditions redox du fait de la radiolyse de l'eau. L'effet potentiel de ce phénomène diminue avec l'épaisseur du conteneur et le temps ; il est à prendre en compte pour des conteneurs de faible épaisseur.

Prédiction de la durée de vie des aciers non ou faiblement alliés

On connaît maintenant relativement bien les mécanismes et les cinétiques de corrosion des aciers non alliés dans les conditions environnementales attendues durant les différentes phases du stockage géologique (initialement corrosion sèche puis corrosion de type « atmosphérique », par la suite corrosion aqueuse en milieu oxydant ou réducteur, corrosion en milieu poreux argileux).

Différentes approches ont été développées pour prévoir et modéliser la corrosion d'un conteneur en acier non allié dans un stockage, et par là même permettre son dimensionnement. Complémentaires, elles doivent être intégrées dans une démarche globale pour rendre la démonstration crédible et fiable. Trois principaux types d'approche peuvent être distingués :

- une approche prenant en compte l'inventaire et la disponibilité des différentes espèces oxydantes dans le champ proche du stockage : la corrosion est contrôlée par un bilan-matière ;
- une approche « globale » s'appuyant sur le retour d'expérience et reposant sur des lois semi-empiriques. Ainsi, la corrosion généralisée et la corrosion localisée (par piqûres ou par effet de crevasse) des aciers non alliés peuvent être décrites par des lois semi-empiriques reposant sur les données disponibles en conditions représentatives d'un stockage. De façon complémentaire, l'étude d'objets archéologiques métalliques enfouis dans le sol est une voie utile pour évaluer l'effet des processus de corrosion sur de très longues périodes ;
- une approche « mécaniste », plus théorique, reposant sur une description phénoménologique de la corrosion et faisant intervenir les différentes réactions d'interfaces, le transport des espèces dans les couches protectrices…

Les deux articles de Daniel David et d'Éliane Sutter qui seront publiés en juillet, l'un sur la corrosion des analogues archéologiques ferreux, l'autre sur les mécanismes et la modélisation de la corrosion à long terme, illustrent cette démarche et montrent l'état actuel de quelques-unes des recherches conduites par l'Andra sur le sujet.

Notes

(1) Le *surconteneur* désigne le complément de colisage destiné, par exemple, à renforcer les performances d'un conteneur primaire.

(2) La *corrosion par piqûres* est une dissolution localisée qui peut être rapide ; elle provoque la formation de trous étroits mais profonds, distribués de façon apparemment aléatoire sur les surfaces métalliques. La *corrosion par effet de crevasse* (ou corrosion caverneuse) se développe dans des zones confinées, par exemple sous des joints d'étanchéité, dans des interstices, sous des dépôts, où le milieu corrosif peut évoluer du fait d'une limitation des échanges avec l'environnement.

(3) La *corrosion sous contrainte* se produit sous l'action simultanée de contraintes de tension et d'un milieu corrosif ; elle conduit à une fissuration du métal. La fragilisation par l'hydrogène est un processus conduisant à une réduction de la ténacité ou de la ductilité d'un métal, due à l'absorption d'hydrogène ; elle peut conduire à une fissuration du métal sous l'effet de contraintes de tension.

Jean-Marie Gras
est responsable du Programme Aval du cycle du combustible nucléaire et conseiller scientifique à EDF R & D*.

* EDF Centre des Renardières,
77818 Moret-sur-Loing Cedex.
Tél. : 01 60 73 68 14.
Courriel : jean-marie.gras@edf.fr

Science et Vie Junior spécial chimie

A l'heure où l'ensemble de la communauté des chimistes déplore la mauvaise image qu'a notre discipline dans l'esprit du grand public, nous ne pouvons que nous réjouir et saluer l'initiative de *Science & Vie Junior* qui sort un hors série « La chimie, elle est partout ! ». C'est d'ailleurs précisé dès l'éditorial : « *Parmi toutes les sciences, il n'y a pas plus mal-aimée* [que la chimie, oui mais c'est aussi elle] *qui a le plus changé nos vies.* […] *La chimie, y'a pas plus utile, qu'on se le dise* », un discours que l'on aimerait entendre plus souvent…

Ce numéro, très ludique et illustré, destiné aux élèves du secondaire, plaira aussi aux plus grands. La chimie y est racontée sans molécules, sans équations. On y plonge dans le monde des atomes, l'histoire de Lavoisier et du tableau de Mendeleïev, une bande dessinée présentant l'action des lessives, les matériaux de demain, des expériences ludiques…

Plusieurs membres de la SFC ont prodigué leurs conseils avisés à la demande d'Olivier Voizeux, rédacteur en chef adjoint de la revue, et Aurélie Dureuil, la nouvelle présidente du Club des jeunes Ile-de-France de la SFC, a apporté sa contribution à ce numéro.

• *Science & Vie Junior*, Dossier Hors Série n° 60, disponible jusqu'au 8 juillet chez votre marchand de journaux, 5 euros.

Transport dans les argiles : une étude microscopique

Virginie Marry, Natalie Malikova, Pierre Turq et Éric Giffaut

Résumé Dans le cadre d'un stockage souterrain des déchets radioactifs, l'argile compactée est envisagée comme barrière entre le colis de déchets et le milieu naturel. Il est donc indispensable de mieux comprendre les phénomènes de transport des solutés et de l'eau dans ces milieux. Dans ce travail, des simulations microscopiques de type Monte Carlo et dynamique moléculaire sont entreprises pour décrire les espaces interfoliaires de montmorillonites sodiques et césiques très compactées. On constate que l'eau proche des surfaces des feuillets est structurée. Na^+ a un comportement moins défini que Cs^+ qui se déplace de site en site à la surface. Les coefficients d'autodiffusion calculés sont dix fois plus faibles que dans l'eau « bulk » pour l'argile monohydratée, mais augmentent avec le degré d'hydratation et la température. L'augmentation de température ne modifie cependant pas le comportement général des cations. Les coefficients d'autodiffusion calculés pour l'eau sont en bon accord avec ceux mesurés par diffusion de neutrons. Quant aux cations, les valeurs expérimentales disponibles sont liées à des temps de diffusion macroscopiques qui ne sont pas directement comparables avec les simulations. Cependant, l'introduction des coefficients simulés dans un modèle macroscopique donne des résultats en bon accord avec les expériences de traceurs.

Mots-clés **Argiles, simulation numérique, diffusion.**

Abstract **Microscopic study of transport properties in clay**
A better understanding of the diffusive transport of solutes and water in compacted clays is of prime interest for the disposal of radioactive waste. In this work, microscopic simulations are undertaken in interlayer spacings of Na- and Cs-montmorillonites in mono- and bihydrated states corresponding to very compacted clays. Water is rather structured towards sheets' surfaces, Cs^+ exhibits a site-to-site diffusion on the surface but preferential sites are less defined for Na^+. Calculated diffusion coefficients are ten times lower than in bulk water for monohydrated state but increase with hydration and with temperature. Increasing temperature does not modify the main features of each cation behavior. Self-diffusion coefficients of water are in agreement with short time coefficients measured by neutron scattering. For the ions, the experimental values are related to macroscopic long time motions and are not directly comparable with simulations. But the introduction of simulated values in macroscopic models gives results quite in agreement with tracers' experiments.

Keywords **Clays, numerical simulation, diffusion.**

Les argiles* sont l'un des composants principaux de la zone superficielle de l'écorce terrestre. Il existe une grande variété de minéraux argileux parmi lesquels les smectites, argiles dites « gonflantes », dont la particularité est d'augmenter de volume au contact de l'eau par gonflement intra- et interparticulaire. Les smectites constituent le principal composant des bentonites, matériaux dont l'utilisation est envisagée pour confiner les radionucléides* dans le cadre des études sur un éventuel stockage de déchets radioactifs en formation géologique profonde. Les bentonites fortement compactées sont identifiées pour la fabrication de barrières ouvragées entourant les colis de déchets et pour les ouvrages de fermeture des infrastructures de stockage (bouchons d'alvéole, scellements de galerie ou de puits d'accès). En effet, à densité élevée, ces matériaux mis en place constituent un milieu poreux homogène de faible perméabilité et de grande capacité de rétention. Ainsi, ces barrières ouvragées argileuses limitent les flux d'eau et la diffusion des radionucléides relâchés par les colis de déchets.

A titre d'exemple, les concepts d'alvéoles étudiés pour les combustibles usés prévoient des anneaux de bentonite compactée autour des colis (*figure 1*). Outre ses capacités de

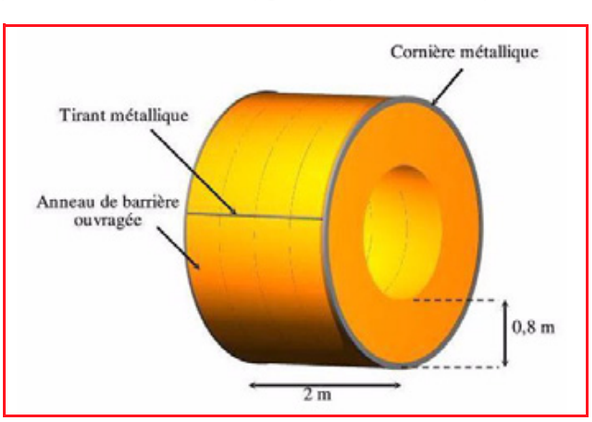


Figure 1 - Élément de barrière ouvragée en argile compactée.

rétention, les avantages de l'argile sont multiples. Au contact de l'eau des sols, elle s'hydrate. Parce qu'elle est en milieu contraint, elle ne peut pas gonfler, mais exerce alors sur l'extérieur une forte pression de gonflement, ce qui lui confère des propriétés colmatantes. De plus, naturellement proche du milieu géologique, elle constitue un tampon physico-chimique entre le colis de déchets et l'environnement et limite ainsi les perturbations dues à l'introduction de ces déchets.

Dans l'optique d'un tel stockage, l'Andra étudie les phénomènes de rétention et de transport de l'eau et des radionucléides dans ces matériaux. Les expériences de diffusion de traceurs dans les argiles compactées permettent d'évaluer les propriétés diffusives des traceurs les plus mobiles, mais elles sont difficiles à mettre en œuvre et les résultats restent peu accessibles pour des traceurs interagissant avec le milieu, dont les temps caractéristiques de transfert sont très longs à l'échelle même des expériences. Parmi les traceurs mobiles, les espèces anioniques et les éléments alcalins sont identifiés. Le comportement diffusif des premières est sensible aux processus électrostatiques intervenant au sein des pores argileux ; pour les alcalins, notamment le césium, la diffusion est accélérée par rapport à l'eau. Dans les deux cas, l'interprétation des mesures reste délicate et repose sur des mécanismes nanométriques difficiles à appréhender à une échelle globale qui est celle des échantillons. Enfin, l'argile jouxtant les colis HA* peut être soumise à une élévation de température ; les dispositions conceptuelles retenues par l'Andra limitent la température à 100 °C. L'effet d'une augmentation de température sur la diffusion est évalué expérimentalement, mais reste non complètement interprété.

L'objectif de notre travail est donc d'aider, d'une part à la compréhension des phénomènes de transport dans ces matériaux, d'autre part au calcul de coefficients de diffusion, grâce à des simulations de type Monte Carlo et dynamique moléculaire au niveau microscopique, c'est-à-dire à l'échelle intraparticulaire. L'eau au sein d'un milieu poreux tel que les argiles compactées présente des propriétés sensiblement différentes de l'eau libre (ou eau « bulk »). Quelle est alors l'influence du confinement sur les mécanismes de diffusion des espèces dans les pores ? Comment une élévation de température les modifie-t-elle ? Les simulations microscopiques offrent une vision certes locale mais détaillée d'un milieu qui ne peut être décrit globalement que par des modèles plus macroscopiques et moins précis ne permettant pas toujours d'interpréter les expériences.

Le système argile-eau

Structure générale de l'argile

Les argiles gonflantes sont des phyllosilicates (du grec τό φυλλον, la feuille) dont la structure de base est le feuillet. Ils sont dits 2:1 car ils sont composés d'une couche appelée octaédrique (O), prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (T). Dans la couche T, des cations de coordination tétraédrique Si^{4+} sont liés à quatre atomes d'oxygène dont trois sont communs à d'autres atomes de silicium ; les atomes de silicium liés entre eux par des atomes d'oxygène forment ainsi un réseau hexagonal en surface du feuillet. Des atomes di- ou trivalents (Al^{3+}, Mg^{2+}) sont au centre des couches octaédriques. Ils sont entourés de six atomes d'oxygène, dont certains sont communs avec la couche tétraédrique et les autres liés à des atomes d'hydrogène, formant ainsi des groupements hydroxyles. Les smectites font partie de la série des argiles dites dioctaédriques, où les atomes de la couche octaédrique sont trivalents, en l'occurrence Al^{3+} et dans une moindre mesure Fe^{3+}. La formule idéale de ce type de phyllosilicate est donc $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$: on l'appelle la pyrophyllite. La structure d'une maille élémentaire du feuillet a été déterminée par diffraction de rayons X [1]. La *figure 2* représente deux feuillets parallèles de la pyrophyllite.

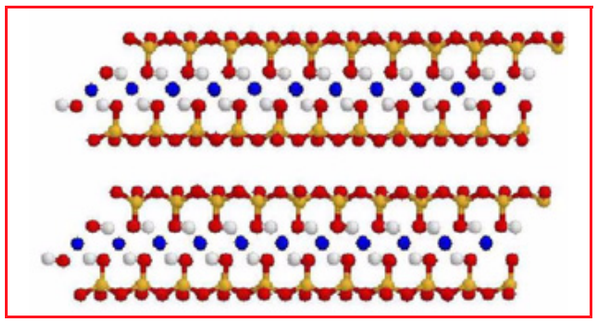


Figure 2 - Deux feuillets parallèles de montmorillonite.
Types d'atomes : bleus : Al, rouges : O, jaunes : Si, blancs : H.

Dans la réalité, une partie des ions Si^{4+} et Al^{3+} est substituée par des cations de valence inférieure (Al^{3+}, et Mg^{2+} ou Fe^{2+}, respectivement) conférant ainsi au feuillet une charge négative, compensée par des contre-ions naturels, le plus souvent Na^+ et Ca^{2+}.

La charge, plus ou moins élevée, ainsi que sa localisation (tétraédrique ou octaédrique) peut être à l'origine des différences de comportement physico-chimique entre les minéraux argileux.

La montmorillonite, qui appartient à la famille des smectites, est caractérisée par une charge plutôt localisée en position octaédrique, comprise entre - 1,2 e et - 0,4 e par maille. La montmorillonite MX80 étudiée par l'ANDRA a pour formule :

$$Na_{0,36}Ca_{0,2}[Si_{7,96}Al_{0,04}](Al_{3,1}Mg_{0,56}Fe^{II}_{0,16}Fe^{III}_{0,18})O_{20}(OH)_4$$

Sa charge, compensée par Na^+ et Ca^{2+}, cations naturels issus des équilibres eau-roche, est de - 0,76 e et provient majoritairement de la substitution de 0,72 Al^{3+} par 0,56 Mg^{2+} et 0,16 Fe^{2+}.

Les feuillets s'empilent ensuite pour former des particules appelées tactoïdes, constituées de 2 à 20 feuillets selon le système. Ces particules sont de formes très variables (fibres, plaquettes), mais toujours très étendues latéralement (jusqu'au micron) comparé à leur épaisseur. La porosité située entre les feuillets d'une même particule est dite interfoliaire ou intraparticulaire. Les particules forment des agrégats entre elles, à l'origine d'une porosité intra-agrégat ou interparticulaire, puisque les agrégats eux-mêmes s'assemblent, définissant ainsi une porosité inter-agrégat. La structure multiporeuse de l'argile est résumée dans la *figure 3*.

Mécanismes d'hydratation de la montmorillonite

En présence d'eau ou de vapeur d'eau, l'argile s'hydrate. L'eau s'adsorbe d'une part sur les surfaces externes des particules dans les micropores (diamètre < 20 Å), les mésopores (20 Å < diamètre < 500 Å) et macropores (diamètre > 500 Å) par capillarité. D'autre part, les forces de Van der Waals assurant la cohésion entre feuillets d'une même particule sont suffisamment faibles pour que l'hydratation favorable des contre-ions situés entre les feuillets permette l'adsorption de l'eau dans les espaces interfoliaires. C'est ce mécanisme qui provoque le gonflement de ce type d'argile. Pour de faibles

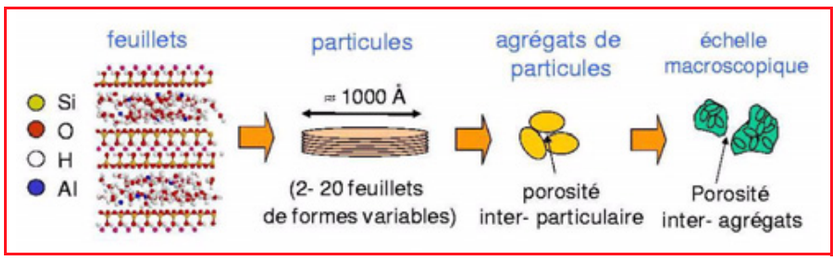


Figure 3 - Schéma de la multiporosité de l'argile.

degrés d'hydratation, le gonflement est dit de type cristallin, c'est-à-dire discret : tout d'abord, les feuillets s'écartent juste pour permettre la formation d'une monocouche d'eau entre eux. La distance entre les feuillets reste quasiment constante jusqu'à ce que cette couche d'eau soit complète. Ensuite peut se former une bicouche, puis une tricouche, etc. La formation de ces couches dépend essentiellement de la nature du cation compensateur et de son aptitude à être hydraté. Lorsqu'on continue à hydrater l'argile, ce n'est plus le contrebalancement entre l'énergie de cohésion des feuillets et la capacité d'hydratation du cation, mais les échanges osmotiques qui deviennent le moteur de l'hydratation. On parle alors de gonflement osmotique.

Compacter une argile, c'est diminuer forcément la taille des espaces non occupés par le solide, c'est-à-dire les pores de l'argile. Le degré de compactage joue essentiellement sur la taille des macropores, redistribués en méso- et microporosités. En revanche, la nanoporosité constituée par les espaces interfoliaires est peu affectée. En conséquence, la fraction de la porosité provenant des nanopores augmente avec le degré de compactage et atteindrait 77 % pour une masse volumique de 1,8 kg/L [2]. Une estimation de la taille des pores d'une bentonite contenant 50 % d'argile gonflante conduit à une valeur de 6,6 Å pour une masse volumique de 2 kg/L [3]. De tels pores pourraient être bien représentés par des espaces interfoliaires bihydratés de la montmorillonite, l'épaisseur d'une couche d'eau étant d'environ 3 Å.

L'étude de la diffusion au sein des bentonites compactées et en particulier celle des radionucléides tels que Cs^+, Sr^{2+}, I^-, TcO_4^- et Cl^-, peut se faire par des expériences de traceurs. Les expériences en régime permanent permettent la détermination d'un coefficient de diffusion effectif. Elles consistent à placer un échantillon d'argile compactée entre deux réservoirs. Dans l'un d'eux est introduit le traceur, maintenu à une concentration constante. Le traceur diffuse alors vers l'autre réservoir où sa concentration est maintenue nulle : le flux de traceur à travers le matériau argileux en régime permanent est proportionnel au gradient de concentration entre les deux réservoirs. Le coefficient de proportionnalité est justement le coefficient de diffusion effectif. Il dépend de la manière dont diffuse l'espèce dans les pores et de la géométrie macroscopique du système :

$$D_e = \frac{\varepsilon\delta}{\tau^2} D_0 \qquad (1)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion dans le pore. Les autres paramètres dépendent de la structure plus globale du matériau : la porosité ε correspond à la proportion de volume accessible à l'espèce, δ est la constrictivité qui est liée à la variation de section du pore. Si le pore se rétrécit : $\delta < 1$; s'il s'élargit : $\delta > 1$. En général, on la considère égale à 1. τ est la tortuosité : elle traduit la sinuosité des pores dans la direction perpendiculaire au flux global de l'espèce.

Les modèles macroscopiques usuels, qui reposent en général sur la théorie de la double couche diffuse pour calculer D_0, ne permettent pas toujours de décrire convenablement les expériences, en particulier pour les taux de compactage élevés. Dans les pores interfoliaires à une ou deux couches d'eau qui représentent la plus grande partie de la porosité du milieu, les couches électriques se recouvrent et les propriétés de la solution sont modifiées.

En revanche, des simulations, reposant sur une description atomique des espaces interfoliaires, peuvent permettre une évaluation des coefficients de diffusion dans des pores très peu hydratés. C'est l'un des buts de notre travail.

Modèle microscopique pour le système argile-eau

L'argile choisie pour la simulation est une montmorillonite idéale de formule $C_{0,75}Si_8(Al_{3,25}Mg_{0,75})O_{20}(OH)_4$, où C^+ est le contre-ion contrebalançant la charge négative du feuillet. Cette argile ne contient que des substitutions de type octaédrique. La boîte de simulation contient deux feuillets constitués chacun de huit de ces mailles élémentaires. Les dimensions surfaciques horizontales de la boîte sont donc 20,72 x 17,94 Å. Les deux feuillets restent parallèles au cours de la simulation mais peuvent glisser l'un par rapport à l'autre, sans que la rotation soit permise. Entre les feuillets sont insérées N molécules d'eau et six cations C^+. La dimension verticale dépend évidemment de N. Toutes les molécules sont décrites au niveau atomique et sont rigides.

Les techniques de simulation utilisées nécessitent la connaissance de toutes les interactions (et forces dans le cas de la dynamique moléculaire) entre molécules. Il faut pour cela définir un modèle pour chaque molécule présente dans le système. Les interactions considérées sont de deux types : les interactions électrostatiques qui dépendent de la charge de chaque atome, et les interactions de type Van der Waals et de répulsion décrites par un potentiel de Lennard-Jones (6, 12). Le modèle d'eau choisi est le modèle SPC/E [11]. Le modèle pour l'argile est issu de la littérature [4, 12].

Le traitement des interactions à longue portée (électrostatiques) se fait par la méthode d'Ewald.

La technique Monte Carlo permet d'accéder aux propriétés structurales du système, telles que la distance interfoliaire d'équilibre pour une pression P, une température T et un nombre N de molécules d'eau fixé, les énergies d'hydratation, l'agencement préférentiel d'un feuillet par rapport à un autre, les distributions des espèces dans le pore en fonction de leur position verticale ou vis-à-vis des sites de surface... La dynamique moléculaire permet, à partir d'une boîte équilibrée en Monte Carlo, de calculer des coefficients d'autodiffusion et de visualiser des trajectoires.

Résultats des simulations sur la diffusion de l'eau et des ions dans la montmorillonite [5–7]

Mise en évidence des sites préférentiels selon le cation compensateur

Deux cations différents ont été choisis pour servir de contre-ion : le sodium Na^+, cation naturel, et le césium Cs^+, éventuel radionucléide présent dans l'eau. Expérimentalement,

dans le cas de la montmorillonite césique, le gonflement cristallin s'arrête au stade de la monocouche d'eau alors que la montmorillonite sodique peut gonfler au-delà de la tricouche. Ceci est dû au fait que, contrairement à Na^+, l'énergie d'hydratation de Cs^+ n'est pas suffisamment importante pour compenser l'énergie de cohésion des feuillets. Seul l'état monocouche de la montmorillonite césique a donc été étudié, tandis que les états mono- et bicouche ont été envisagés pour la montmorillonite sodique. A la monocouche correspond N = 36 molécules d'eau dans chaque espace interfoliaire de la boîte de simulation ; à la bicouche : N = 72. Dans le cas de l'argile sodique, les distances d'équilibre calculées entre les milieux de deux feuillets adjacents sont 12,3 Å et 15,35 Å pour la mono- et la bicouche d'eau. Pour l'argile césique, la distance interfoliaire de l'état monohydraté est 12,7 Å. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs expérimentales obtenues par diffraction de RX [8-9] et sont utilisées dans les simulations de dynamique moléculaire à volume constant.

Dans le cas de l'argile césique monohydratée, on observe que les deux feuillets adjacents ont une nette tendance à se positionner de façon à ce que leurs cavités hexagonales de surface (formées par les atomes de silicium liés entre eux par des atomes d'oxygène) soient face à face. La position pour laquelle les cavités hexagonales sont en quinconce est aussi favorisée. Dans le cas de la montmorillonite sodique, les cavités hexagonales adoptent des positions plutôt décalées les unes par rapport aux autres, mais les préférences sont moins évidentes. Ces aspects disparaissent dans le cas de la bicouche.

Sites préférentiels des molécules d'eau

Sur la *figure 4* est donnée la carte horizontale (donc parallèle à la surface des feuillets) des positions préférentielles des atomes d'oxygène de l'eau pour l'état bihydraté de la montmorillonite sodique. Seuls les atomes d'oxygène appartenant à la couche d'eau proche de la surface du feuillet sont pris en compte. Cela correspond à une distance de moins de 4,4 Å par rapport à la surface. On constate que les atomes d'oxygène ont tendance à éviter les atomes de silicium de surface et à préférer le milieu des cavités hexagonales. La carte des atomes d'hydrogène situés à moins de 2,4 Å de la surface, donc les plus proches de celle-ci, donne des positions plus marquées : comme les atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène évitent les atomes de silicium, mais aussi le centre des cavités hexagonales. En effet, ils restent à proximité des atomes d'oxygène des cavités hexagonales situés à mi-chemin entre deux atomes de silicium, formant ainsi des liaisons s'apparentant aux liaisons hydrogène. Ces liaisons sont situées, comme dans le cas des liaisons hydrogène de l'eau pure, dans le plan perpendiculaire au plan défini par les liaisons covalentes O-Si. Notons que ces cartes sont similaires dans les deux états d'hydratation et pour les deux types d'argiles.

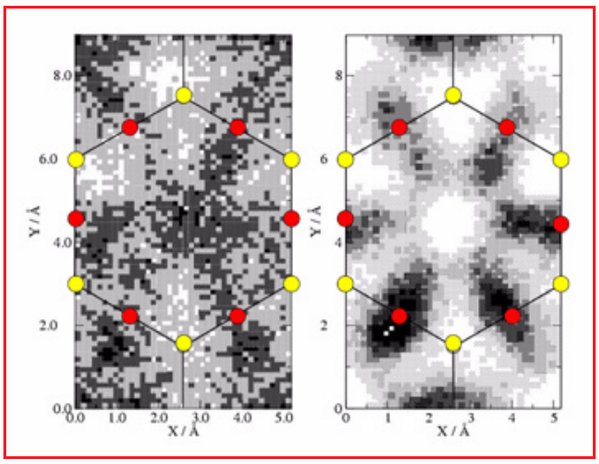


Figure 4 - Cartes des sites préférentiels des atomes d'oxygène (à gauche) et d'hydrogène (à droite) des molécules d'eau dans l'argile sodique bihydratée.
La zone est d'autant plus sombre que la densité d'atomes est importante. Atomes de surface : rouges : O, jaunes : Si.

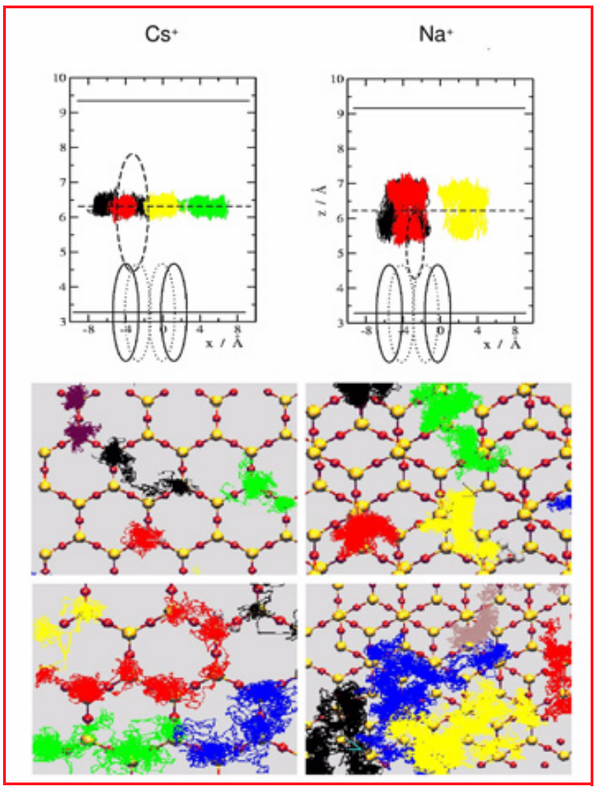


Figure 5 - En haut : projections de différentes trajectoires de cations Cs^+ (à gauche) et Na^+ (à droite) dans un plan perpendiculaire aux surfaces des feuillets. Au milieu : projections parallèles aux surfaces à basse température (260 K pour l'argile césique et 270 K pour l'argile sodique).
En bas : idem à haute température (390 K pour l'argile césique et 400 K pour l'argile sodique).

Sites préférentiels des contre-ions

Chaque espace interfoliaire d'une boîte de simulation ne contenant que six contre-ions, l'élaboration de cartes horizontales comme pour les molécules d'eau ne donne rien, étant donné le manque de statistique. Visualiser les trajectoires des cations permet cependant de mettre en évidence les différences de comportement entre les cations.

La *figure 5* montre les projections verticales et horizontales des trajectoires des deux contre-ions Cs^+ et Na^+ dans l'état monohydraté.

Dans les projections verticales, les atomes d'oxygène et les cations sont représentés par des sphères de rayons égaux aux rayons de Pauli des atomes (1,4 Å pour O^{2-}, 0,95 Å pour Na^+ et 1,69 Å pour Cs^+). Ces sphères deviennent des ellipses du fait de l'échelle différente choisie pour chaque axe. Les ellipses en trait plein correspondent à deux atomes d'oxygène

de part et d'autre d'une même cavité hexagonale de surface alors que celles en pointillés correspondent aux deux atomes de la même cavité en arrière-plan. Dans les projections horizontales, seuls les atomes de silicium et d'oxygène des deux surfaces adjacentes sont représentés : dans le cas du césium, les cavités hexagonales sont face à face, et en quinconce dans le cas du sodium.

On constate tout d'abord que Cs^+ se déplace de façon plus définie que Na^+ et qu'il reste localisé entre les atomes de silicium des cavités hexagonales adjacentes. Il s'entoure ainsi de six atomes d'oxygène de surface : cette configuration favorable du Cs^+ explique le positionnement face à face des cavités. Notons que ce mouvement de site en site persiste, même pour des températures plus élevées. Un mouvement de site en site est plus difficile à mettre en évidence pour Na^+. De plus, on constate sur les projections verticales que même si Na^+ peut se trouver au-dessus des cavités hexagonales, il ne pénètre pas à l'intérieur de celles-ci. En effet, Na^+ est beaucoup mieux hydraté que Cs^+ : il ressent donc moins d'interactions avec les surfaces des feuillets et se déplace plus librement au milieu de l'espace interfoliaire.

Évaluation des coefficients de diffusion

Les simulations de dynamique moléculaire permettent également de calculer des coefficients d'autodiffusion pour les espèces présentes dans les espaces interfoliaires. L'évolution de ces coefficients en fonction de la température est donnée *figure 6*. Ce sont des coefficients de diffusion à deux dimensions, c'est-à-dire calculés à partir des déplacements quadratiques moyens dans les deux directions parallèles aux feuillets. En effet, vu la durée des simulations (entre 320 et 640 ps), les mouvements selon la direction perpendiculaire aux feuillets sont bornés et donc le coefficient de diffusion selon cette direction est nul.

Les coefficients de diffusion des cations dans l'argile monohydratée sont de l'ordre de 10^{-10} $m^2.s^{-1}$, c'est-à-dire un ordre de grandeur plus petit que dans l'eau libre ; alors que dans la bicouche, Na^+ a un coefficient de diffusion relativement proche de sa valeur dans l'eau « bulk ». On constate donc un ralentissement des espèces dû au confinement, qui

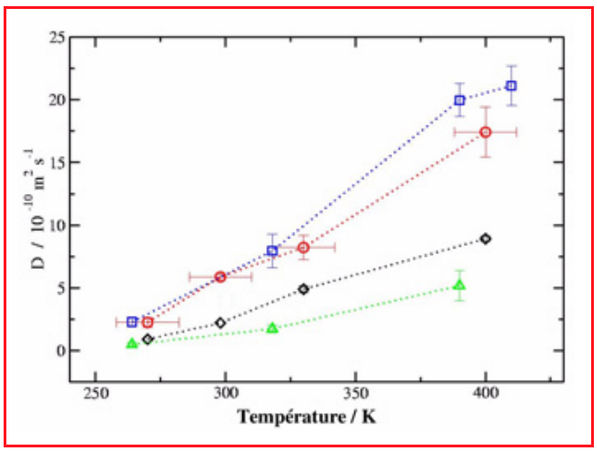


Figure 6 - Coefficients de diffusion simulés en fonction de la température.
Traits pleins rouges et noirs : eau et Na^+ « bulk » expérimentaux. Tirets rouges et noirs : eau et Na^+ dans l'argile sodique bihydratée. Pointillés rouges et noirs : eau et Na^+ dans l'argile sodique monohydratée. Pointillés bleus et verts : eau et Cs^+ dans l'argile césique monohydratée.

s'estompe assez rapidement quand l'espace interfoliaire augmente. Ces résultats sont du même ordre que ceux de simulations antérieures sur des argiles sodiques et césiques [10, 13]. Dans tous les cas, les valeurs des coefficients de diffusion augmentent avec la température. En rapportant les évolutions des coefficients de diffusion de l'eau à des lois d'Arrhénius, on trouve des énergies d'activation de 12-15 $kJ.mol^{-1}$ pour les argiles monohydratées et 14-19 $kJ.mol^{-1}$ pour l'argile sodique bihydratée qui sont proches de l'énergie d'activation de l'eau « bulk » (18 $kJ.mol^{-1}$), malgré des processus de diffusion sensiblement différents (existence de sites préférentiels, diffusion à deux dimensions...)

Il est relativement difficile de trouver des expériences donnant des coefficients de diffusion directement comparables aux coefficients simulés. Contrairement à la diffusion de traceurs, les expériences de diffusion de neutrons permettent une détermination de coefficients locaux pour les espèces protonées comme l'eau, à des temps relativement courts. Si les échantillons d'argiles ne sont pas orientés de telle manière que les feuillets soient tous parallèles, les mesures doivent être comparées, en première approximation, aux coefficients simulés à trois dimensions (c'est-à-dire les coefficients de diffusion à 2D multipliés par 2/3). Les valeurs des coefficients d'autodiffusion simulés pour l'eau sont en bon accord avec les expériences de diffusion de neutrons sur des argiles mono- et bihydratées [14-17].

Vers une description macroscopique

Comment se servir des informations obtenues au niveau interfoliaire pour remonter à une vision plus macroscopique du transport de radionucléides dans l'argile ?

Pour ce faire, nous avons simulé une argile sodique bihydratée dans laquelle un cation Na^+ a été remplacé par un Cs^+ tenant le rôle du radionucléide introduit comme traceur. Ce système correspond approximativement à une argile compactée de masse volumique 2,0 kg/L. Le coefficient de diffusion 2D obtenu pour Cs^+ est alors d'environ 1,0-1,5.10^{-9} $m^2.s^{-1}$, contre 0,8-1,0.10^{-9} $m^2.s^{-1}$ pour Na^+. Comment raccrocher alors ce coefficient aux expériences de diffusion de traceurs ? En effet, ces dernières montrent que les coefficients effectifs mesurés [3, 18-20] sont 10 à 50 fois inférieurs aux coefficients simulés pour les cations.

Dans les modèles usuels, D_0 est remplacé dans l'équation (1) par le coefficient de diffusion de l'espèce dans l'eau « bulk » ou obtenu par des théories de double couche diffuse [3, 18-19]. La valeur de D_e calculée est alors environ 10 fois trop grande comparée à l'expérience, ce qui oblige à développer des modèles tenant compte d'autres phénomènes comme par exemple une diffusivité en surfaces des pores. En réalité, pour des taux de compactage élevés, on ne peut plus décrire la solution contenue dans le pore par des modèles ne prenant pas en compte l'aspect moléculaire du solvant et la taille des cations dans les pores. En revanche, en remplaçant D_0 par la valeur obtenue en simulation, on obtient une estimation de D_e plus proche de l'expérience. Pour différents jeux de porosité, constrictivité et tortuosité de la littérature [3, 18-19], on obtient une valeur de D_e de 5.10^{-11} $m^2.s^{-1}$, dans la fourchette des D_e expérimentaux compris entre 4.10^{-11} et 1,5.10^{-10} $m^2.s^{-1}$ selon les auteurs [3, 18-20]. Il en est de même pour le sodium et l'eau. Pour améliorer ces estimations, il conviendrait de tenir compte du fait qu'une taille moyenne de pore de 6,6 Å ne veut pas dire que tous les pores ont cette d'épaisseur. En effet, il est beaucoup plus probable que les nanopores soient un mélange d'espaces interfoliaires mono-,

bi-, trihydraté, etc. De plus, les simulations ont été opérées dans des systèmes contenant un nombre maximal de molécules d'eau pour la bicouche. On peut envisager des systèmes bihydratés avec des couches d'eau incomplètes [13]. La diffusion des espèces présentes en serait sans doute un peu modifiée.

Conclusion

Comme nous l'avons montré, les simulations microscopiques permettent de détailler le comportement des espèces dans l'espace interfoliaire d'une argile. L'interaction des atomes d'hydrogène de l'eau avec les surfaces des feuillets confère aux molécules d'eau un comportement plus structuré que celui de l'eau « bulk ». Des différences ont été mises en évidence selon le type de contre-ion : le sodium est plus hydraté et donc moins lié aux feuillets que le césium qui diffuse de site en site en surface du feuillet. D'autre part, des coefficients d'autodiffusion ont été calculés. Si les valeurs obtenues ne peuvent pas être comparées directement à des expériences de diffusion de traceurs, elles peuvent être introduites dans des modèles simples tenant compte de la géométrie macroscopique de l'argile. Les résultats obtenus sont encourageants. Ils montrent d'autre part qu'il est difficile de prévoir par des modèles macroscopiques des coefficients de transport dans des milieux très peu hydratés où la structure moléculaire des espèces ne peut plus être raisonnablement négligée.

Nous cherchons actuellement à améliorer notre description en simulant des feuillets de tailles finies, dont les bords sont en contact avec une solution aqueuse aux propriétés proches de l'eau « bulk », afin de décrire la frontière entre nanopores et mésopores. Pour l'instant, aucune réaction chimique de fixation sur les bords ne peut être envisagée à cause du caractère classique des interactions entre atomes. En revanche, des échanges cationiques entre espaces interfoliaires et mésopores peuvent sans doute être observés, de même que les phénomènes d'exclusion ou non d'espèces anioniques, éventuellement sous forme de paire d'ions ($CaCl^+$ par exemple). Notre description s'inscrit aussi dans une démarche plus générale visant à interpréter les phénomènes de transport en tenant compte des différentes échelles du milieu. Si, pour des temps très courts, la dynamique moléculaire est à même de décrire la dynamique des espèces entre les feuillets, pour des temps plus longs, une telle approche est impossible puisqu'il faut prendre en compte les mésopores et leur géométrie particulière. D'autres approches plus macroscopiques sont incontournables. Mais là encore, la dynamique moléculaire est d'une utilité certaine puisqu'elle permet d'obtenir des coefficients (coefficients d'autodiffusion, viscosité, contentes d'association, longueurs de glissement, distributions cationiques) qui sont les bases de ces modèles à plus grande échelle.

Références

[1] Brindley G.W., Brown G., *Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification*, Mineralogy Society, London, **1980**.

[2] Muurinen A., Lehikoinen J., Evaluation of phenomena affecting diffusion of cations in compacted bentonite, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, *Report YJT-95-05*, **1995**.

[3] Kato H., Muroi M., Yamada N., Ishida H., Sato H., *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, T. Murakami, R.C. Ewing (eds), Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, **1995**, *18*, p. 277.

[4] Skipper N.T., Chang F.-R.C., Sposito G., Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. Methodology, *Clays Clay Miner.*, **1995**, *43*, p. 285.

[5] Marry V., Turq P., Cartailler T., Levesque D., Microscopic simulation for structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite, *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, p. 3454.

[6] Marry V., Turq P., Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonite, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, p. 1832.

[7] Malikova N., Marry V., Dufrêche J.-F., Simon C., Turq P., Giffaut E., Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration: microscopic simulation, *Mol. Phys.*, **2004**, *102*, p. 1965.

[8] Mooney R.W., Keenan A.G., Wood L.A., Adsorption of water vapor by montmorillonite. 1. Heat of desorption and application of BET theory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, p. 1367.

[9] Calvet R., Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, *Ann. Agron.*, **1973**, *24*, p. 77.

[10] Chang F.-R.C., Skipper N.T., Sposito G., Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates, *Langmuir*, **1995**, *11*, p. 2734.

[11] Berendsen H.J.C., Grigera J.R., Straatsma T.P., The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, p. 6269.

[12] Smith D.E., Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite, *Langmuir*, **1998**, *14*, p. 5959.

[13] Sutton R., Sposito G., Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 A Cs-smectite hydrates, *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, *237*, p. 174.

[14] Poinsignon C., Estrade-Szwarckopf J., Conard J., Dianoux A.J., *Proceedings of the international clay conference, Denver, 1985*, G.L. Schultz, H. Van Olphen, F.A. Mumpton (eds), The clay mineral society, Bloomington, IN, **1987**, p. 284.

[15] Cebula D.J., Thomas R.K., Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by quasielastic neutron scattering, *Clays Clay Miner.*, **1981**, *29*, p. 241.

[16] Hall P.L., Ross D.K., Tuck J.J., Hayes M.H.B., *Proceedings of the IAEA Symposium Vienna, 1977*, International Atomic Energy Agency, Vienna, **1978**, *1*, p. 617.

[17] Tuck J.J, Hall P.L., Hayes M.H.B., Ross D.K. Poinsignon C., Quasielastic neutron scattering studies of the dynamics of intercalated molecules in charge deficient layer silicates. 1. Temperature dependence of the scattering from water in Ca^{2+}-exchanged montmorillonite, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1984**, *80*, p. 309.

[18] Ochs M., Lothenbach B., Wanner H., Sato H., Yui M., An integrated sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite, *J. Contam. Hydrol.*, **2001**, *47*, p. 283.

[19] Ochs M., Boonekamp M., Wanner H., Sato H., Yui M., A quantitative model for ion diffusion in compacted bentonite, *Radiochim. Acta*, **1998**, *82*, p. 437.

[20] Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S., Thoby D., Alberto J.C., Brouard C., Michau N., Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species, *Applied Clay Science*, **2004**, *26*, p. 99.

V. Marry

N. Malikova

P. Turq

Virginie Marry[1] est maître de conférences et **Pierre Turq**[2] est professeur au Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées de l'Université Pierre et Marie Curie*.

Natalie Malikova est doctorante et **Éric Giffaut** est ingénieur de recherche à l'Andra**.

* Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées, case courrier 51, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.

1 Tél. : 01 44 27 22 03. Fax : 01 44 27 38 34. Courriel : marry@ccr.jussieu.fr

2 Courriel : pt@ccr.jussieu.fr

** Andra, Parc de la Croix Blanche, 1/7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex.

Les recherches sur le stockage des déchets à haute activité et vie longue en formation argileuse profonde

Acquis et perspectives

François Jacq

Résumé L'Andra conduit le programme de recherche français sur le stockage des déchets en formation géologique profonde. L'article présente les travaux engagés sur le milieu argileux, en particulier dans le cadre du laboratoire souterrain de recherche de Bure dans l'est de la France. Il décrit les principales questions ouvertes et le dispositif expérimental mis en place pour apporter des réponses. Il souligne que les premiers résultats acquis suggèrent le caractère homogène et favorable des argilites du Callovo-Oxfordien. Il esquisse les perspectives en vue du rapport que l'Andra présentera en 2005.

Mots-clés **Déchet radioactif, stockage, géologie, argile, sûreté.**

Abstract **Research on radioactive waste in deep geological formations: present and future**
The French National Radioactive Waste Management Agency (Andra) is responsible for the French research programme on the disposal of radioactive waste in deep geological formations. This paper presents the activities carried out by the Agency in clay media and, more particularly, at the Underground Research Laboratory located in Bure, Eastern France. It describes the main pending issues as well as the experimental programme set in place with a view to providing appropriate answers. It also points out that the first results suggest the homogeneous and suitable nature of Callovo-Oxfordian argillites for disposal purposes. Lastly, it outlines the prospects of the assessment report to be submitted by Andra in 2005.

Keywords **Radioactive waste, disposal, geology, clay, safety.**

Les déchets HAVL* sont principalement issus du processus de retraitement des combustibles usés sortis des centrales électronucléaires. Ils représentent des quantités faibles en volumes, mais concentrent plus de 95 % de la radioactivité artificielle et doivent faire l'objet de procédures de gestion stricte. La loi de 1991* a prévu qu'un programme de recherches de quinze ans devait apporter des éléments pour un débat au Parlement en 2006 sur les solutions de gestion envisageables.

Dans ce cadre, l'Andra a reçu la responsabilité des recherches sur le stockage en formation géologique profonde. Cette option de gestion vise à isoler les déchets de tout contact avec l'Homme et l'environnement sur de longues durées. Certaines couches profondes de la Terre ayant très peu évolué depuis des dizaines de millions d'années, le principe est d'utiliser ce milieu géologique stable pour confiner les déchets.

Dans le cadre des études sur le stockage géologique, deux types de roches sont étudiés : argile* et granite. Pour la première, l'Andra dispose du laboratoire souterrain de Bure dans l'est de la France. Pour le granite, elle poursuit ses recherches en liaison avec ses homologues étrangers, notamment pour apprécier les performances d'ensemble des granites français. Les travaux se fondent alors sur une approche générique. Le présent article se concentre sur l'exploration du milieu argileux.

La démarche de recherche

La recherche suppose de rassembler un corpus de connaissances sur les colis de déchets à stocker, le milieu d'accueil du stockage, les ouvrages et les matériaux mis en œuvre. Les études reposent par ailleurs sur des architectures envisageables pour le stockage. Ces éléments sont soumis à une évaluation de sûreté qui porte un regard d'ensemble sur le système de stockage. Les recherches sont ainsi conduites sur un mode itératif avec des évaluations qui permettent de déterminer les pistes de progrès potentiels et de compléter l'acquisition de connaissances (*figure 1*). Une boucle d'itération a été conclue fin 2001 avec la production d'un rapport de synthèse dressant le bilan des connaissances acquises et proposant les orientations pour l'avenir [1-2]. Ce rapport a été soumis à une expertise internationale indépendante sous l'égide de l'AEN-OCDE* qui a confirmé le bien fondé des travaux en cours [3].

Dans le cadre du processus défini par la loi de 1991, l'étape actuelle s'achèvera en 2005. A cette date, l'Andra remettra aux pouvoirs publics son rapport sur la faisabilité du

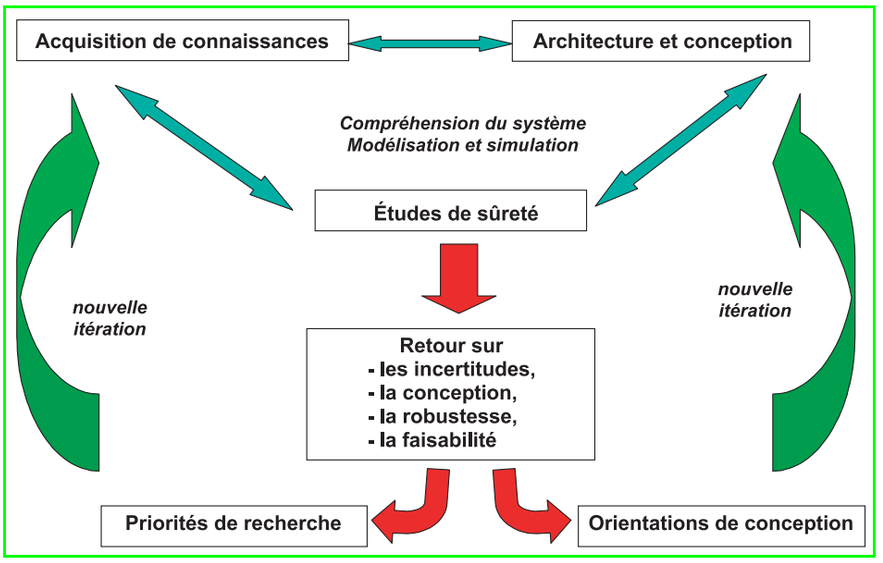


Figure 1 - Schéma général d'organisation des recherches.

stockage en formation géologique. Afin de conduire ses recherches, l'Agence mobilise des compétences scientifiques pluridisciplinaires, notamment dans les domaines des sciences de la Terre, de la chimie, des matériaux, de l'environnement, du calcul et de la modélisation, de la mesure et de la surveillance. Elle suscite, constitue et anime les réseaux scientifiques nécessaires, en mobilisant les compétences adéquates, développant relations et partenariats avec le monde universitaire, les grands organismes de recherche et les acteurs industriels. Il convient de souligner particulièrement l'importance du partenariat avec le CNRS, dans le cadre des groupements de recherche rassemblés au sein du PACE* qui mobilisent plusieurs dizaines de laboratoires.

Le rôle de la conception et de l'ingénierie

Le principe du stockage consiste à placer les déchets radioactifs dans le milieu géologique. Cela nécessite la réalisation d'architectures dédiées à l'accueil des déchets. Elles doivent être adaptées au milieu géologique concerné (géométrie, taille et nature des cavités par exemple), mais aussi prendre en compte des dispositions permettant d'assurer la sûreté à moyen et long terme. Il existe donc une étroite interaction entre définition des architectures et acquisition de connaissances.

Après le bilan des connaissances réalisé en 2001, l'Andra a défini un nouvel ensemble d'architectures de stockage au cours de l'année 2002 [4]. Elle a retenu quelques solutions simples (une par grand type de déchets), permettant de disposer d'options robustes, non optimisées à ce stade, mais servant de support aux recherches tout en attestant l'existence de solutions concrètes (*figure 2*). On notera que l'ingénierie permet aussi de simplifier le traitement de certaines questions phénoménologiques. Ainsi, en matière thermique, des critères de dimensionnement ont été retenus qui entendent assurer l'absence d'endommagement de la roche et l'indépendance des différentes zones de stockage du point de vue de la phénoménologie.

Une attention particulière a été accordée à la réversibilité. Cette dernière se traduit par une gestion par étapes du processus de stockage. Cela conduit à préciser, pour chaque étape, les décisions possibles en matière de gestion des installations (passer à l'étape suivante, maintenir le stockage en l'état, revenir en arrière), et à étudier les modalités techniques associées à ces décisions. Il en résulte notamment la définition d'un programme d'observation accompagnant le déroulement du processus.

Le rôle du laboratoire souterrain en milieu argileux

Faisant suite au vote de la loi de 1991, une mission de concertation a été conduite par le député Christian Bataille pour définir des sites d'implantation de laboratoires souterrains. C'est ce qui a permis le lancement en 1994 de premiers travaux de terrain sur le site de Bure dans l'est de la France. L'intérêt d'un laboratoire souterrain est de confronter les réflexions en matière d'ingénierie et de sûreté à la réalité géologique afin de disposer d'une évaluation de faisabilité aussi complète que possible. Il s'agit en particulier d'assurer la caractérisation de la roche et du milieu environnant.

Sur le site de Bure, la couche d'argilite* étudiée, dite du Callovo-Oxfordien, se situe à une profondeur moyenne de 450 m. Elle n'a quasiment pas évolué depuis 150 millions

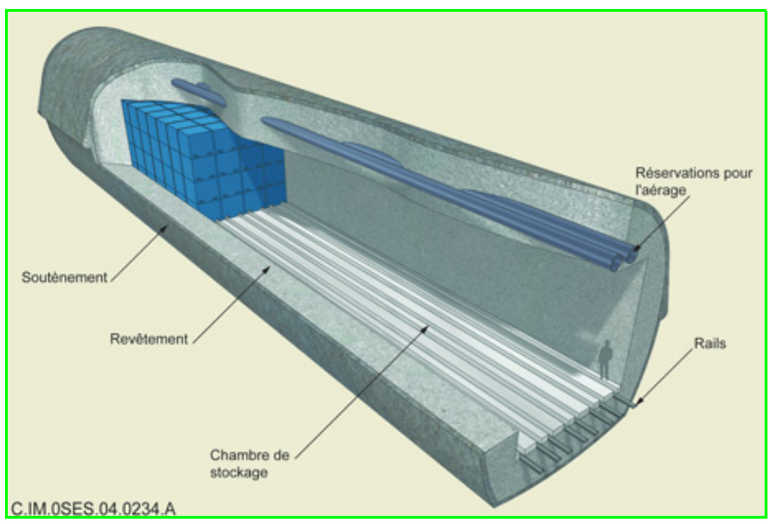


Figure 2 - Exemple d'architecture de stockage de déchets.

d'années et présente une épaisseur d'environ 140 m [5]. Elle a été jugée intéressante pour les études parce que :
- la structure géologique du milieu (Bassin parisien) était simple à comprendre et favorable en termes de stabilité générale ;
- la couche d'argile présentait des propriétés intéressantes en termes de confinement de la radioactivité (couche homogène, très faible perméabilité, capacité à retarder les éléments radioactifs).

De ces considérations découlent les quatre principales questions sur lesquelles les travaux menés à Bure ont permis et permettront d'obtenir des réponses :
- A-t-on une bonne compréhension d'ensemble de la géologie du secteur, notamment un modèle géologique intégrant les couches situées au-dessus et au-dessous de l'argile ?
- Les propriétés pétrophysiques et géochimiques de l'argile sont-elles favorables (perméabilité faible, eau porale, diffusion, rétention) ?
- La couche d'argile est-elle homogène, sans présence de faille qui créerait des drains favorables à la circulation des eaux souterraines ?
- La couche se prête-t-elle au creusement et ne risque-t-on pas de modifier ses propriétés par endommagement ?

La stratégie expérimentale mise en œuvre se fonde sur trois volets principaux :
- l'utilisation du creusement de deux puits, d'une galerie expérimentale à 445 m dans le puits principal et de galeries à une profondeur de 490 m au sein de la couche du Callovo-Oxfordien ;
- les forages réalisés depuis la surface (forages inclinés, forages de secteur) ;
- l'utilisation du laboratoire suisse du Mont Terri où les argiles ont un âge et une composition minéralogique comparable à celles de Bure.

En octobre 2004, l'un des deux puits d'accès a atteint la profondeur finale de 490 m. L'autre puits a atteint la profondeur de 450 m où a été creusée une niche expérimentale d'une quarantaine de mètres d'amplitude. L'ensemble du dispositif expérimental sera ainsi mis en place et exploité au premier semestre 2005 (*figure 3*).

Dans la suite de cette section, on examine comment les recherches menées, ou en cours, permettent de répondre aux grandes questions concernant le milieu géologique.

Pour la connaissance de l'environnement à l'échelle du secteur, un programme de huit forages a été réalisé dans un rayon de 20 km autour du laboratoire courant 2003. Il a été conçu pour compléter les données existantes et acquises depuis 1994. Il s'agissait de vérifier la continuité de la formation géologique à l'échelle du secteur, de procéder à de nouvelles mesures en matière hydrogéologique et à des prélèvements d'échantillons dans les différents forages [6]. Cette campagne a fourni les données nécessaires à l'élaboration d'un nouveau modèle géologique et hydrogéologique, caractérisant les formations encaissantes du Callovo-Oxfordien (Oxfordien et Dogger). On dispose désormais d'une bonne compréhension d'ensemble du milieu et d'un calage des données hydrauliques. Ces données sont directement utilisées dans les modèles destinés à évaluer la sûreté à long terme.

Sur le site du laboratoire, l'étude de la formation et de son homogénéité a été conduite au travers de deux types d'outils : le creusement des puits et un ensemble de forages dirigés. Les travaux menés dans les puits constituent en eux-mêmes une expérimentation. Ils ont en effet recoupé toute la colonne géologique, ne mettant en évidence aucune discontinuité dans la couche d'argile. Ils ont été accompagnés d'un levé géologique détaillé des parois qui fournit désormais une base de référence précieuse.

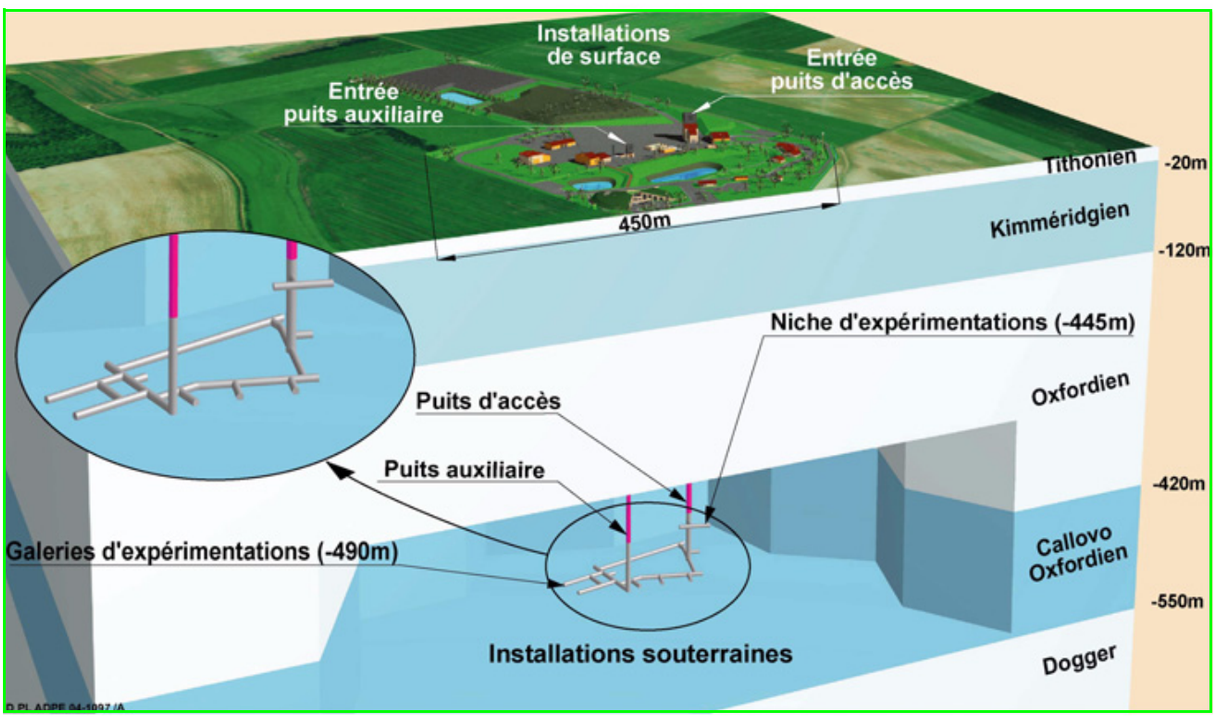


Figure 3 - Vue d'ensemble du laboratoire souterrain de Bure à l'horizon 2006.

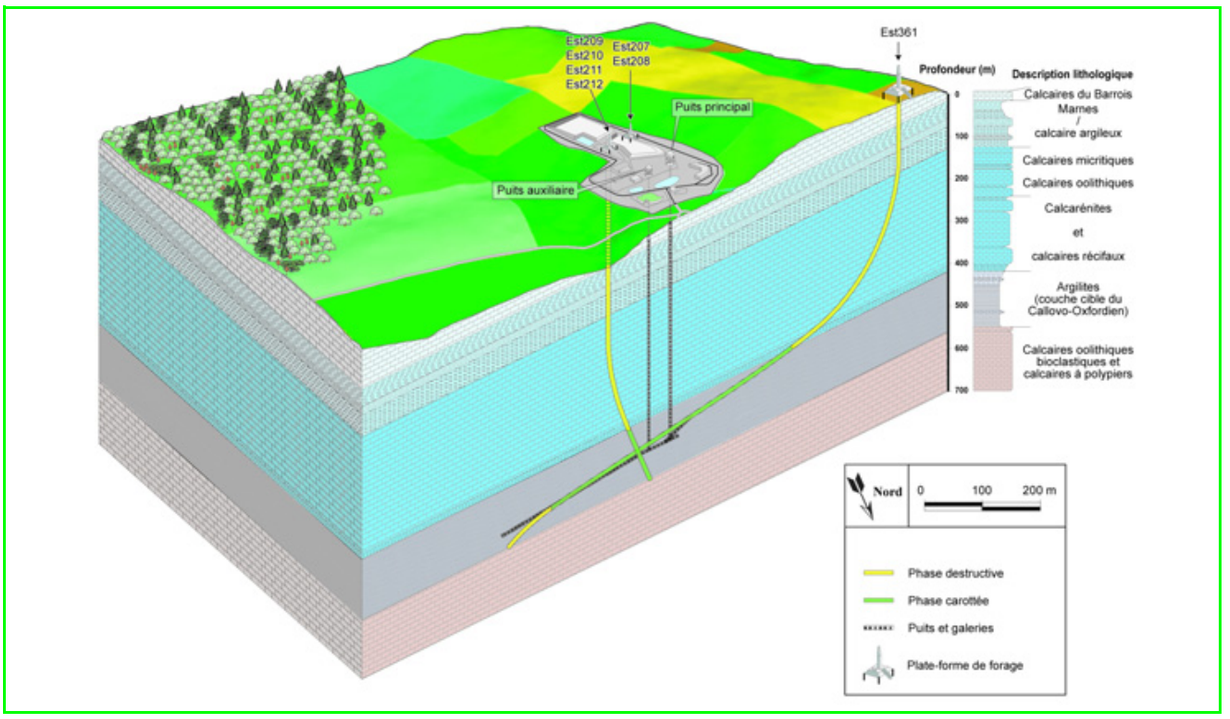


Figure 4 - Exemple de forages dirigés de reconnaissance de la formation géologique.

Par ailleurs, un programme, réalisé de fin 2003 à 2004, s'est appuyé sur quatre forages dirigés sub-horizontaux, c'est-à-dire faiblement inclinés dans leur partie terminale [6]. Ces forages ont été réalisés sur le site du laboratoire, trois visant le Callovo-Oxfordien, un la formation du Dogger. Ils ont été carottés sur près de 2 km. L'un des forages au Callovo-Oxfordien a couvert une longueur de près d'un kilomètre de manière quasi horizontale assurant ainsi une large exploration de la couche. Cette réalisation constitue un succès technologique compte tenu des conditions techniques délicates (*figure 4*).

Concernant le Dogger, le forage réalisé a montré l'absence de failles. Pour la formation argileuse, les trois forages n'ont mis en évidence aucune structure géologique. Les carottes prélevées montrent la continuité en grand de la formation et permettent d'apprécier la variabilité sédimentologique et pétrophysique. Ainsi, cette campagne a souligné l'absence de fractures dans le Callovo-Oxfordien et son homogénéité à une échelle pluri-hectométrique.

En matière de comportement mécanique, le creusement des deux puits a d'ores et déjà montré que la roche se prêtait à l'excavation. Les forages de reconnaissance de la formation ont également permis de réaliser des mesures géomécaniques (notamment des mesures par fracturation) visant à mieux apprécier les valeurs des paramètres mécaniques des argilites et à disposer de données sur la maîtrise de l'endommagement de l'argilite. Elles sont complétées par des essais sur échantillons.

Une expérience sur la réponse de la roche au creusement sera réalisée au cours de la première partie de 2005. La galerie installée à 445 m dans le puits d'accès est entièrement instrumentée et sert de support à la réalisation d'un essai de type « mine-by test », destiné à caractériser en temps réel l'effet du creusement du puits sur les argilites. Les résultats des mesures disponibles fin 2005 seront comparés avec ceux des modèles numériques testés dans le cadre du programme européen MODEX-REP.

Enfin, l'année 2005 verra également la conduite d'une expérience sur la possibilité de limiter l'endommagement lors de la réalisation des galeries souterraines grâce à une méthode d'interruption de la zone fracturée déjà testée dans le laboratoire du Mont Terri. Ces différentes expérimentations fourniront les données nécessaires sur le comportement hydromécanique immédiat et à court terme. Elles contribueront à la connaissance détaillée de la zone endommagée dans l'argilite et à confirmer le dimensionnement des ouvrages. Au-delà de ce travail, l'observation devra être poursuivie pour appréhender de manière plus précise le comportement mécanique à long terme.

La caractérisation de la roche a dans un premier temps été réalisée sur la base de nombreux échantillons. Ces derniers ont conduit à définir une première représentation des propriétés. Dans la niche expérimentale, pour la caractérisation géochimique, des échantillons d'eau sont recueillis dans des conditions intégrant les derniers développements instrumentaux validés au Mont Terri, afin de produire les résultats d'analyses après équilibration fin 2005. Pour les propriétés de rétention et la diffusion chimique, des opérations de traçage dans des forages courts sont réalisées à partir de la niche du puits principal, puis à partir du niveau principal. Parallèlement, des investigations similaires sont réalisées à partir de sondages verticaux depuis la surface. Le suivi de la décroissance du traceur injecté permettra de disposer pour fin 2005 de premières données *in situ*.

Les expérimentations conduisent ainsi à acquérir des données qui confortent les paramètres obtenus sur des échantillons prélevés dans les forages depuis la surface (en donnant alors accès à une échelle plus grande), ou d'étayer certaines hypothèses formulées quant au comportement de la formation hôte.

L'apport du laboratoire suisse du Mont Terri

Le laboratoire du Mont Terri constitue un moyen complémentaire d'acquérir des données *in situ* dans une roche dont la composition minéralogique est voisine de celle du Callovo-Oxfordien. Une expérimentation a été lancée visant à caractériser la chimie des eaux interstitielles*. Les dispositifs expérimentaux perfectionnés ont permis d'obtenir de premières mesures de gaz dissous dans ces eaux. Elles sont destinées à conforter les modèles géochimiques développés pour les argiles du Mont Terri et transposés aux argilites du site de Meuse/Haute-Marne. Il a également été possible d'évaluer l'endommagement de la roche créé lors de son creusement et de montrer que l'on pouvait reconstituer ses propriétés originelles au moyen d'un dispositif technologique adapté.

De manière plus générale, la participation aux différentes expériences conforte les méthodes, techniques ou modélisations. L'objectif est d'une part de fiabiliser la conception des essais à Bure par des tests préalables, d'autre part d'étayer les travaux menés par des résultats et validations complémentaires.

Les perspectives

Les travaux menés par l'Andra ont commencé à porter leurs fruits. Des acquis substantiels se dessinent tant en matière d'ingénierie, de comportement à long terme des colis de déchets, de simulation numérique que de connaissance du milieu géologique argileux. Dans ce dernier domaine, plus de dix années de travail sur le terrain ou dans le secteur du laboratoire souterrain de Bure ont rassemblé de nombreuses données. Il apparaît aujourd'hui que la formation du Callovo-Oxfordien constitue une roche bien connue à l'échelle du secteur dans laquelle aucune discontinuité n'a été identifiée. Les recherches sur le comportement mécanique de la roche et ses propriétés de rétention ont également progressé. Les caractéristiques aujourd'hui connues du Callovo-Oxfordien suggèrent des propriétés favorables en matière de rétention des radionucléides*. La stratégie de recherche mise en place depuis 2002 a permis de pallier les délais rencontrés dans le creusement des puits. Les expériences en cours apporteront au fil de 2005 des données importantes qui viendront consolider l'évaluation de sûreté globale. Il va de soi que ces recherches bénéficieront de développements de plus longue durée consolidant les données acquises au cours de ces dernières années, afin de réduire encore les incertitudes qui peuvent demeurer, par exemple sur le comportement à long terme.

Un autre acquis majeur des dix années de recherche écoulées réside dans la qualité des dispositifs expérimentaux et technologiques mis au point. Ces derniers ont bénéficié de l'expérience acquise dans d'autres laboratoires souterrains. Les expériences aujourd'hui conduites constituent souvent des premières scientifiques et technologiques offrant accès à une grande richesse d'informations. Enfin, les progrès effectués dans le cadre de ce programme de recherche traduisent aussi la mobilisation de toute une communauté scientifique nationale ou internationale qui y a vu une opportunité de premier plan pour tester de nouvelles expériences, appréhender de nouveaux concepts et bâtir des approches conceptuelles inédites.

Références

[1] Dossier 2001 Argile sur l'avancement des études et recherches relatives à la faisabilité d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue en formation géologique profonde, *Rapport de synthèse, ANDRA*, déc. **2001** (www.andra.fr).
[2] *Bilan des études et travaux 2001*, Andra, **2002**.
[3] Programme français de R & D sur le stockage géologique de déchets radioactifs, *Revue internationale par des pairs du Dossier 2001 Argile*, OCDE, AEN, **2003**.
[4] *Bilan des études et travaux 2002*, Andra, **2003**.
[5] *Référentiel géologique du site de Meuse Haute-Marne*, A.RP.ADS.99.005.B, Andra, **2001**.
[6] *Bilan des études et travaux 2003*, Andra, **2004**.

François Jacq
est directeur général de l'Andra*.

* Andra, Parc de la Croix Blanche, 1-7 rue Jean Monnet, 92298 Châtenay-Malabry Cedex.

Sélection EDP SCIENCES "Chimie/Gestion des déchets"

Hors Collection

LE RISQUE CANCÉROGÈNE DU PLOMB

B. Hervé-Bazin

Cet ouvrage édité en collaboration avec l'INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité), réalise le premier point jamais effectué sur le plomb et les risques que ce métal représente aux niveaux sanitaire, économique et social.

• 2004 • 2-86883-703-4
• 360 pages • 42

Collection Science des Mat riaux

BIODÉTÉRIORATION DES MATÉRIAUX

C. Lemaitre, N. Pébère et D. Festy, Éds.

Cet ouvrage traite de la phase de détérioration des matériaux. Souvent due à l'environnement vivant dans lequel ces matériaux sont utilisés, elle est pluridisciplinaire : phénomènes physicochimiques (corrosion des métaux, vieillissement des polymères, attaque des bétons, usure...) et biologiques (rôles des champignons, métabolisme des bactéries, biofilms...).

• 1998 • 2-86883-329-2
• 328 pages • 39

Collection Savoirs Actuels

CHIMIE BIOORGANIQUE ET MÉDICINALE DU FLUOR

J.-P. Bégué et D. Bonnet-Delpon

Destiné aux chimistes s'intéressant à la chimie bioorganique et à la chimie médicinale, cet ouvrage tente de faire un tour d'horizon sur les diverses applications des composés fluorés dans ces domaines. Le livre est divisé en deux parties. : la première consacrée à des généralités concernant les propriétés spécifiques des composés fluorés et leurs préparations ; la seconde dédiée aux différentes classes de composés fluorés impliqués en chimie bioorganique, et à leurs propriétés biologiques.

• avril 2005
• 2-86883-757-3

Collection Grenoble Sciences

BIODÉGRADATIONS ET MÉTABOLISMES

Les bactéries pour les technologies de l'environnement

J. Pelmont

Cet ouvrage démontre le rôle majeur des bactéries dans la défense de l'environnement et dans le mécanisme biochimique des biodégradations de substances polluantes. Chaque lecteur pourra utiliser cet outil selon ses objectifs : un important glossaire évite les retours aux bases de la biochimie, de la microbiologie et de l'enzymologie et une abondante bibliographie facilite l'approfondissement d'un point particulier.

• avril 2005 • 2-86883-745-X
• 798 pages • 54

En vente chez votre libraire habituel ou à EDP Science - 17, av. du Hoggar - P.A. de Courtaboeuf
BP 112 - 91944 Les Ulis Cedex A - Tél. : 01 69 18 75 75 - www.edpsciences.org

Les minéraux argileux

Leur rôle et importance dans un site de stockage de déchets radioactifs en couche argileuse profonde

Norbert Clauer

Résumé Les minéraux argileux constituent un matériau de choix dans la prospection de sites géologiques potentiels et la confection de barrières ouvragées, le tout dans un contexte de stockage souterrain de déchets radioactifs. Cette spécificité tient à leurs capacités à échanger des éléments chimiques et à leurs propriétés de gonflement. Ce constat doit cependant être nuancé parce que ces caractéristiques varient en fonction des types d'argiles. De plus, le potentiel à réduire ainsi la diffusibilité d'éléments chimiques, radioactifs en particulier, dans le milieu naturel dépend aussi de l'histoire qu'elles ont subie ou sont susceptibles de subir après l'entreposage, et par conséquent de paramètres physico-chimiques propres aux roches cibles (imbrication des agrégats argileux, présence d'oxy-hydroxydes et/ou de matière organique, etc.) ou indépendants des roches (température, compaction, etc.). D'autre part, les microdiscontinuités (microfractures) originelles ou induites par le fonçage ne semblent pas constituer des structures de dispersion de fluides, en tous les cas pas sur des distances importantes. Les quelques exemples évoqués soulignent aussi qu'il faut se garder de généralisations hâtives et continuer à privilégier l'acquisition de données analytiques.

Mots-clés **Matériaux argileux, physico-chimie, stockage géologique.**

Abstract **On the role of clay minerals in the disposal of radioactive waste in a clay geological formation**
Clay minerals represent appropriate candidates in the search of geological sites and man-made barriers for potential underground storage of nuclear waste, because of their cation-exchange capabilities and swelling properties. However, this statement needs also to take into consideration other aspects such as physical parameters specific (imbrication of the mineral aggregates, occurrence of oxi-hydroxides and/or organic matter), or not of the rocks (temperature, compaction, etc), and the evolutionary history of the target units as they might indirectly modify the above potentials. Alternatively, original micro-discontinuities (micro-fractures) or those induced by the construction of the site do not appear to represent potential drains for fluid escapes, at least over long distances. The few examples presented here emphasize also that one should be careful about generalizing any conclusion, and that analytical data acquisition should be privileged in order to control better the reliability of the results and the potentials of the applied method.

Keywords **Clay materials, physical chemistry, geological disposal.**

Les minéraux argileux sont utilisés par l'Homme depuis des millénaires, sans qu'ils aient vraiment été étudiés et donc identifiés jusqu'à récemment. En effet, depuis la Haute Antiquité, leurs propriétés spécifiques, physiques et chimiques ont été reconnues tant dans la fabrication puis l'industrie des céramiques et des colorants, qu'en géologie et en science du sol, en biologie et en pharmacologie... Il existe à ce propos un intéressant traité de 1961, agréable à consulter, qui résume toutes les utilisations possibles de ces minéraux d'une manière très complète [1].

L'absence de travaux scientifiques systématiques sur les minéraux argileux jusqu'au milieu des années 30 est en fait essentiellement due à leur petite taille, du micromètre au nanomètre, que les outils scientifiques disponibles ne permettaient pas de distinguer. C'est la diffraction X qui est à l'origine de l'intérêt croissant pour ces minuscules particules considérées jusqu'au début des années 50 comme essentiellement amorphes.

Les « qualités » intrinsèques des minéraux argileux qui en font ce matériel remarquable à applications multiples sont en fait basées sur deux propriétés bien spécifiques : leur capacité à échanger des éléments chimiques avec leur environnement, et leur capacité à changer de volume par hydratation et déshydratation, progressivement ou en cycles répétés. Ces capacités varient évidemment selon les types d'argiles*, ce qui nécessite des études intégrées, minéralogiques (par diffraction X), morphologiques (par microscopie électronique) et géochimiques (par ICP, fluorescence X…) pour différencier les familles ou groupes de minéraux argileux et évaluer leurs caractéristiques relatives.

Ces propriétés font naturellement de ces minéraux des composants de roches tout à fait adéquats pour d'une part le stockage de déchets radioactifs dans des couches géologiques profondes, et d'autre part la confection de barrières ouvragées(1) de confinement des colis de déchets.

Au-delà des aspects pratiques induits par un éventuel stockage de déchets en couches géologiques et qui sont traités par ailleurs dans ce volume (voir par exemple la contribution de B. Bonin), la construction d'un site de stockage induit un certain nombre de changements qui sont résumés dans la *figure 1*. C'est le particularisme des argiles en tant que matériel de confinement par rapport à l'histoire géologique d'une couche cible et à la situation créée par l'entreposage, qui est examiné ici.

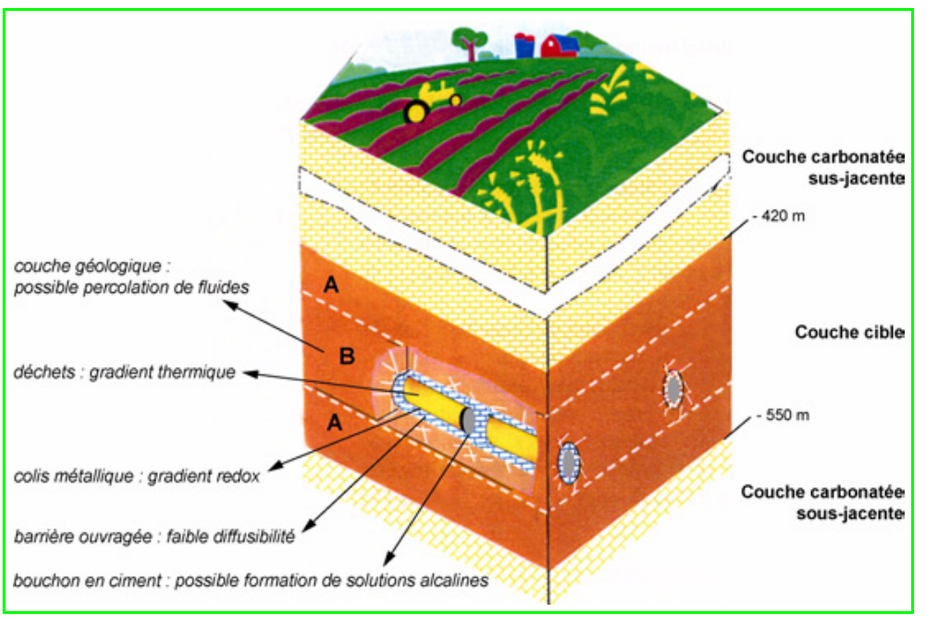


Figure 1 - Caractéristiques des différents composants majeurs d'un site de stockage dans une couche cible.
Les niveaux A sont considérés comme relativement indemnes de tout changement induit par la construction du laboratoire, alors que le niveau B est plus ou moins affecté (d'après [28]).

Quelques rappels

Avant d'évoquer les qualités physico-chimiques d'argiles de barrières ouvragées et de couches géologiques profondes susceptibles d'accueillir des déchets radioactifs, il est certainement utile de faire quelques rappels sur la définition et la classification de ces minéraux et sur leurs comportements en fonction de l'histoire des séquences sédimentaires sélectionnées ou de situations induites par le stockage.

Les minéraux argileux ont été définis de différentes manières selon la spécialité scientifique du rédacteur. La définition adoptée par les géologues s'appuie justement sur les spécificités chimiques et physiques évoquées. En effet, il s'agit d'aluminosilicates hydratés qui se présentent sous forme de feuillets (phyllosilicates), sont malléables quand ils sont humides et soyeux quand ils sont secs, ont une grande affinité pour l'eau, et ont des propriétés de gonflement importantes et de grandes capacités d'échange. Ces deux dernières caractéristiques sont directement liées aux charges interfoliaires. Enfin, ils sont petits (< 2 µm en général), avec de grandes surfaces par rapport au volume.

Les minéraux argileux sont classés selon leur type de structure, l'organisation et la composition des feuillets, la charge interfoliaire et la composition des éléments interfoliaires [2]. Une classification simplifiée d'après Bailey [3] est rappelée dans le *tableau I* et est commentée rapidement ci-après à l'aide de la *figure 2*. Un excellent traité en deux volumes résume bien l'ensemble des propriétés des minéraux argileux, détaille les méthodes d'étude souvent utilisées pour les identifier ou quantifier leurs caractéristiques, et propose une nomenclature complète et bien argumentée [4]. La lecture d'autres synthèses bibliographiques peut également être suggérée [5], en particulier un excellent fascicule récent très accessible [6]. Beaucoup d'autres résultats sont évidemment disponibles.

Au-delà de ces caractéristiques, il est tout aussi essentiel de connaître correctement les états des différents types d'eau associés aux particules argileuses. C'est d'eux que dépend la capacité de diffusion des éléments chimiques adsorbés aux particules argileuses ou intégrés dans les espaces interfoliaires disponibles. Cette connaissance nécessite des équipements tels que des spectroscopes capables d'enregistrer les vibrations des molécules d'eau adsorbées [7].

Classification sommaire des minéraux argileux

Le groupe de la **kaolinite** est caractérisé par un empilement 1:1 (une couche octaédrique pour une couche tétraédrique, *figure 2*). La capacité d'échange cationique (CEC) varie de 3 à 15 meq[(2)]/100 g. Des molécules d'eau peuvent se glisser dans l'interfeuillet, et l'on parle alors d'halloysite qui se développe surtout dans les sols et dont la CEC passe à 5-50 meq/100 g. Il s'agit d'une forme désordonnée

Tableau I - Classification des phyllosilicates hydratés (d'après [3]).
x : charge par unité.

Type de feuillet	Cations interfoliaires	Groupes	Sous-groupes
1:1	aucun ou H_2O	kaolinite (et serpentine) (x ± 0)	kaolins, serpentines
2:1	aucun	talc (et pyrophyllite) (x ± 0)	talcs, pyrophyllites
	hydratés et échangeables	smectite (x ± 0,2-0,6)	saponites, montmorillonites
	hydratés et échangeables	vermiculite (x ± 0,6-0,9)	verm. triocta. verm. diocta.
	non hydratés	micas (et illite) (x ± 0,5-1,0)	micas triocta. micas diocta.
	sous forme d'hydroxydes	chlorite (x variable)	chlor. triocta chlor. diocta.

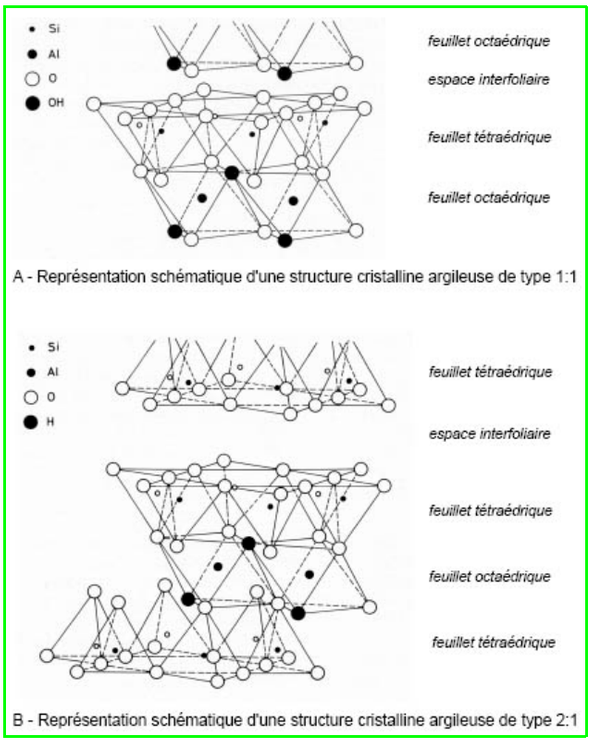


Figure 2 - Représentation schématique des structures cristallines argileuses de types 1:1 en A et 2:1 en B.

métastable et chimiquement plus variée que la kaolinite. Quand la température ambiante dans une roche augmente, c'est la dickite qui peut se former avec une CEC plus faible.

Le **talc** et la **pyrophyllite** se placent près des kaolins et présentent un empilement 2:1 comme tous les groupes suivants (deux couches tétraédriques pour une couche octaédrique, *figure 2*), avec également une absence de charge interfoliaire et une CEC faible. Ils se caractérisent aussi par l'absence de cations interfoliaires (et d'eau moléculaire), ce qui accentue leur toucher soyeux. On les trouve plutôt dans des contextes naturels métamorphiques.

Le groupe de l'**illite** est de loin celui qui a été le plus étudié à cause de sa présence ubiquiste dans tous les environnements supergènes[3] (en surface et en faible profondeur) : dans les sols, les sédiments actuels à récents[4] de tous types, les roches sédimentaires, les épontes hydrothermales de roches plutoniques ou volcaniques… Il s'agit d'un minéral surtout alumineux caractérisé par un empilement 2:1, à forte charge interfoliaire de l'ordre de 0,7 à 1,0 par unité, et à CEC de l'ordre de 10 à 40 meq/100 g. Son homéotype ferrifère est la glauconite, à couleur verte et forme ovoïde très particulières, qui est également très chargée avec une CEC inférieure à 15 meq/100 g.

Le groupe des **smectites** est aussi très bien représenté, surtout dans les sols et les sédiments récents, mais aussi dans certaines roches. De structure 2:1, elles ont des charges interfoliaires faibles de 0,2 à 0,6 par unité, souvent neutralisées *pro parte* par l'accommodation de molécules d'eau en une ou plusieurs couches dans l'espace interfoliaire. La CEC varie entre 80 et 150 meq/100 g, ce qui est 10 fois supérieur à celle des autres minéraux argileux [8]. Les 4/5 de la CEC sont dus aux cations interfoliaires et le reste provient des charges aux extrémités des particules. Les smectites ont aussi une grande aptitude à s'hydrater et se déshydrater de manière répétitive dans les domaines de l'altération continentale du fait de leur faible charge interfoliaire. Il en existe des di- et des trioctaédriques (avec respectivement deux/les trois sites octaédriques occupés par des cations trivalents/divalents). Les cations échangeables dominants sont Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et H^{+}.

Le groupe de la **vermiculite** forme un ensemble de minéraux gonflants comme les smectites, mais avec une charge interfoliaire plus élevée à environ 0,8 par unité de cellule. Elles présentent aussi un empilement 2:1 et peuvent être di- ou trioctaédriques. La CEC se situe vers 100-150 meq/100 g et peut dépasser 200 meq/100 g dans certains cas.

Le groupe de la **chlorite** est un peu plus complexe avec une structure 2:1 dans laquelle s'insinue une couche de brucite et/ou d'oxyde de Fe. La présence de brucite en position interfoliaire annule les capacités de gonflement et la CEC tombe entre 10 et 40 meq/100 g.

Le groupe des **minéraux interstratifiés** résulte de l'assemblage de deux, ou plus, types argileux. L'interstratification la plus commune se compose de feuillets d'illite et de smectite avec des capacités de gonflement et une CEC qui dépendent évidemment de la quantité relative de feuillets smectitiques dans le mélange. De nombreux travaux ont été réalisés sur ces phases minérales, voir notamment [9-13].

Le dernier groupe est celui de la **sepiolite-palygorskite** dont la particularité est une organisation en chenaux pouvant être remplis de molécules d'eau, ce qui donne une CEC très variable entre 20 et 300 meq/100 g. Ces minéraux, pour intéressants qu'ils soient, sont peu répandus dans la nature, ce qui n'en fait pas des candidats pour le propos de cette contribution.

En résumé

Les composants argileux les plus intéressants pour la réalisation de barrières ouvragées ou en tant que composants de couches géologiques pour des stockages souterrains de déchets radioactifs sont les smectites et les interstratifiés illite-smectite, si possible avec un fort pourcentage de feuillets smectitiques. Ces phases ont les plus grandes réactions à l'hydratation-déshydratation, avec donc les possibilités de gonflement les plus notoires, et aussi les plus grandes capacités à échanger des éléments chimiques avec leur milieu interstitiel. Il faut cependant nuancer ces conclusions, car si les smectites sont effectivement des « réducteurs » de diffusibilité d'éléments par leurs capacités de piégeage et de gonflement qui réduisent la porosité et la dispersion d'éléments et/ou d'isotopes toxiques à létaux, des évolutions naturelles et/ou des situations induites par la réalisation d'un site peuvent affecter ces qualités et les diminuer. L'enfouissement naturel qui provoque une compaction accentuée et une élévation de température, ainsi que le fonçage* des couches qui potentiellement produit des microdiscontinuités, peuvent constituer des causes d'une réduction notoire de ces qualités.

Argiles et stockage : avantages et inconvénients

Certains minéraux argileux présentent donc des potentiels intéressants dans un contexte de stockage

souterrain de déchets radioactifs. Les barrières ouvragées des sites sont surtout destinées à interdire toute fuite de déchets par des fluides susceptibles de s'échapper à cause du vieillissement des colis métalliques et/ou de l'ouvrage cimenté. Elles doivent aussi résister à des augmentations de température dues aux déchets eux-mêmes. De la même manière, la cible géologique sera soumise à une élévation, certes moindre, de la température, et pourra également être soumise à des migrations de fluides, naturels ou artificiels. Elle pourra aussi subir des variations d'humidité et de température au niveau des galeries et des colis qui potentiellement peuvent altérer leurs propriétés physico-chimiques, sur des volumes certes faibles. Ces changements peuvent *in fine* induire des modifications des qualités spécifiques des argiles évoquées précédemment, en modifiant par exemple les types de minéraux. Les différentes conditions dont il faut théoriquement prendre la mesure dans un site de stockage, et les caractéristiques de chaque composant, sont résumées sur la *figure 1*.

Les minéraux argileux des barrières ouvragées

Si le principe de l'emballage des récipients métalliques remplis de déchets par des barrières ouvragées est retenu, le choix se portera très probablement sur la bentonite comme matériel constitutif de ces barrières. Dans la nature, les bentonites dérivent de cendres volcaniques déposées en fins niveaux dans des sédiments variés lors d'éruptions volcaniques. Formées surtout de verre volcanique, ces cendres se transforment après leur dépôt en smectites très pures qui peuvent ensuite, dans un cadre naturel, évoluer progressivement en illite pendant l'enfouissement des sédiments sous l'effet de l'accroissement de la température et de l'apport de K^+ qui se fixe dans les sites interfoliaires des smectites. Le choix de telles roches et minéraux est donc justifié dans la mesure où la barrière aura d'appréciables capacités de gonflement. La faculté de gonfler limitera physiquement les migrations de fluides, et la capacité d'échange élevée piégera la plupart sinon tous les éléments dissous dans les fluides, en particulier Fe^{3+} et Ca^{2+}, mais aussi les radionucléides* [14] et autres éléments éventuellement libérés par l'altération des colis métalliques et les ciments. Les radionucléides et Ca^{2+} seront d'autant plus fixés que la CEC des minéraux constitutifs sera élevée, alors que Fe^{3+} et aussi Al^{3+} en excès précipiteront plutôt sous forme d'oxy-hydroxydes en fonction des conditions d'oxydoréduction. Il faut signaler que des travaux de pédologie ont montré que ces oxy-hydroxydes, qui ne sont pas des constituants primaires(5) de roches enfouies, peuvent recouvrir les particules de smectite, ce qui a pour effet de réduire fortement, voire de supprimer, les capacités d'échanges ioniques. Il en est de même pour la matière organique au cours de sa maturation [15].

Un autre facteur peut avoir une influence critique et doit être examiné avec soin : la température atteinte par le stockage. Toute augmentation est susceptible de modifier les propriétés physico-chimiques de la smectite d'origine, pour peu qu'il y ait du K^+ disponible. De plus, l'augmentation de température modifiera d'autant plus les particules de smectite qu'elles seront petites [16]. Pour ce qui est de la transition naturelle de la smectite en illite dans des conditions d'enfouissement progressif naturel, de nombreux travaux ont montré que le mécanisme de « l'illitisation » débute vers 70 °C [17-18] et est achevé vers 115 °C [19]. En d'autres termes, la gamme des températures critiques se situe entre 70 et 115 °C, sur des périodes de temps qui peuvent être très variables. Si l'on en croit Eberl et Hower [20] qui ont extrapolé des résultats d'études expérimentales à 300 °C sous 1,2 kbar vers des températures plus basses, la transformation d'une smectite en une forme interstratifiée riche en illite nécessite une centaine de millions d'années à 20 °C, un million d'années à 60 °C et une centaine de milliers d'années à 80 °C. Or dans les argilites* callovo-oxfordiennes de Meuse/Haute-Marne, la température actuelle est déjà de l'ordre de 50 °C et elle s'élèvera en cas de stockage de déchets pour entrer très probablement dans la zone critique entre 70 et 115 °C. Toute augmentation de température diminue les qualités de gonflement et d'échange cationique de toute smectite utilisée comme matériel protecteur de colis, car elle est transformée automatiquement en minéraux moins « performants » tels que l'illite et ses formes interstratifiées s'il y a du K^+ disponible. En fait, des résultats obtenus sur un niveau de bentonite de 2,5 m d'épaisseur échantillonné dans le Montana (E.-U.) mettent en évidence d'autres aspects de telles réactions qui sont plutôt positifs par rapport aux objectifs [21]. En effet, si l'illitisation diminue les capacités d'échanges des smectites originelles, elle a la particularité de « cimenter » l'ensemble du banc. En même temps que la recristallisation de smectite en illite va diminuer les propriétés de piège cationique, elle va diminuer la porosité, non pas par gonflement ou compaction, mais par une meilleure imbrication des particules argileuses, qui de fait limitera l'accès aux sites échangeables des particules mais aussi la migration des fluides. Des datations isotopiques réalisées au bord et au centre du niveau de bentonite du Montana ont ainsi permis d'estimer la vitesse de migration du processus de l'illitisation, donc du processus de cimentation dans le cas présent, à environ 0,06 µm par an pour une élévation de température de 80 à 135 °C, soit 6 m par million d'années. Cette lente vitesse de migration de K^+ suggère une dispersion lente d'autres éléments alcalins dans une bentonite « illitisée », c'est-à-dire colmatée. Elle fixe les idées sur la vitesse à laquelle sont susceptibles de migrer les cations dans une telle roche. Elle pourrait être même plus faible pour les radionucléides qui sont réputés être moins mobiles que K^+. D'autres travaux dans ce sens sont certainement nécessaires, surtout s'il s'agit de démontrer qu'une éventuelle augmentation de la température d'une barrière ouvragée ne détériore pas nécessairement ses qualités intrinsèques en modifiant son composant minéral principal.

Les minéraux argileux des cibles géologiques

Deux séquences sédimentaires argileuses avaient été retenues initialement pour les travaux préliminaires sur la faisabilité d'un stockage souterrain : les argilites de l'est du Bassin de Paris et les siltites du Gard. Dans ces deux séries, la fraction argileuse représente respectivement 10-40 % et 10-30 % de la roche totale. Elle n'est donc pas majoritaire, mélangée surtout à du quartz et des carbonates. D'autre part, les phases argileuses présentes ne sont pas pures et comprennent surtout des types peu « favorables » tels qu'illite, kaolinite et chlorite. Dans la zone du laboratoire souterrain de Bure, la fraction argileuse se compose d'environ 10 % de kaolinite, 20 % de chlorite, 45 % d'illite et 25 % d'interstratifiés illite-smectite à environ 30 % de feuillets smectitiques [22], ce qui donne à la roche un pouvoir d'échange cationique approximatif de 1-3 meq/100 g. Dans le cas des siltites du Gard, la fraction argileuse se compose

de 55 à 80 % d'interstratifiés illite-smectite à 60 % de feuillets smectitiques, 15 % d'illite, 5 % de kaolinite et occasionnellement de chlorite et de corrensite en faibles teneurs [23]. Là aussi, la capacité d'échange cationique est réduite à 3-15 meq/100 g de roche. De ces résultats, il est clair que ce n'est pas la CEC des argiles qui constituera la caractéristique déterminante de la cible choisie.

Des travaux récents sur les effets de cycles successifs d'hydratation et de déshydratation sur des échantillons du Callovo-Oxfordien ont montré que des minifractures ne se forment pas systématiquement dans les roches, étudiées au microscope électronique environnemental[6], et que leur formation ne dépendait pas seulement de la teneur des roches en minéraux argileux gonflants [24]. Il semble que le gonflement et la déshydratation, par exemple dans le cadre du creusement de galeries, ne soient pas liés de manière simple et directe aux seules propriétés physico-chimiques des minéraux argileux constitutifs. En effet, en réalisant des expériences d'hydratation/déshydratation de la poudre d'une argilite callovo-oxfordienne par percolation d'eau distillée, Warr (communication personnelle) n'observe aucune formation de microfractures et pourtant les conditions sont extrêmes. D'autres paramètres, dont la capacité de rétention d'eau des minéraux argileux en position interparticulaire et pas seulement intraparticulaire, vont devoir être envisagés pour expliquer les changements de volume des roches références et la formation de microfractures secondaires. Cette notion de rétention d'eau interparticulaire par certains minéraux argileux a été étudiée en détail par les pédologues, peu par les sédimentologues. Pour illustrer le propos et souligner combien cet espace interparticulaire peut être important, la *figure 3* présente un mica dont les espaces interparticulaires accessibles ont été remplis par des produits carbonatés ; le volume rempli est important par rapport à celui des feuillets.

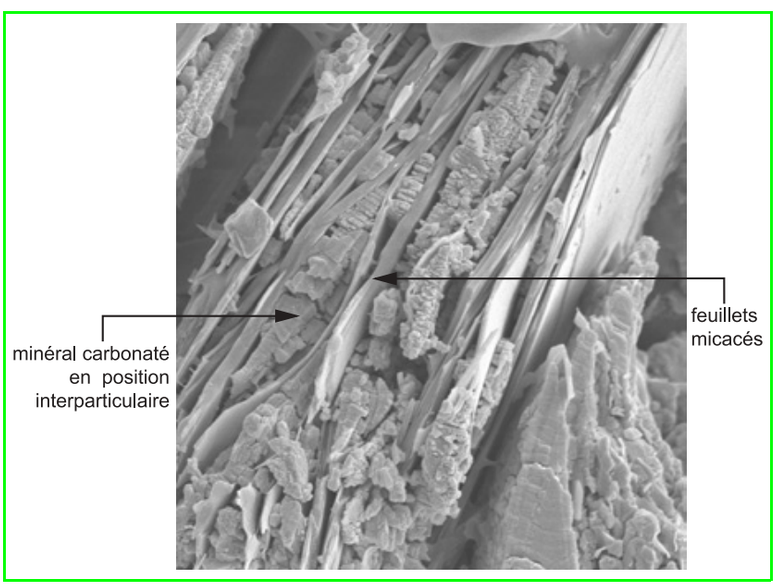


Figure 3 - Image au microscope électronique à balayage de particules micacées séparées par un remplissage carbonaté (d'après [6]).

Reste le problème des possibilités de transfert de matière induit par les discontinuités (microfractures, failles, géodes, etc.) qui ont pu se développer dans les roches au cours de leur histoire ou par le fonçage de la séquence durant la construction du site de stockage. Une étude minéralogique et géochimique détaillée du Callovo-Oxfordien a montré que les réactions induites par la diagenèse[7] naturelle de la séquence n'ont eu que des répercussions mineures sur les transferts de matière le long de telles discontinuités [22, 25]. L'étude d'intrusions de basaltes dans des sédiments, qui peuvent constituer d'intéressants analogues naturels de stockages, a aussi montré qu'il n'y avait pas, en règle générale, un comportement simple de l'encaissant argileux soumis à une forte augmentation de température, soudaine et courte dans le temps [26-27]. Une hiérarchisation précise des paramètres susceptibles d'intervenir dans la séquence choisie doit être établie, ce qui ne peut se concevoir par l'utilisation de résultats obtenus dans des conditions mal contraintes ou différentes de celles qui ont « façonné » la cible choisie. L'évaluation précise de la « qualité » de la couche retenue dépendra de la qualité et de la rigueur de la démarche.

Conclusion

Le potentiel physico-chimique des argiles, tant par leurs capacités à échanger des éléments chimiques que par leurs propriétés de gonflement, constitue certainement un préalable indispensable pour le choix de l'implantation dans des couches hôtes sédimentaires d'un site de stockage. Il faut cependant nuancer ce concept en fonction de la composition minéralogique des roches cibles, et aussi de l'histoire qu'elles ont déjà subie ou qu'elles sont susceptibles de subir. D'autre part, l'existence de discontinuités liées à l'histoire des roches, ainsi que la création de discontinuités dans les roches au cours du fonçage, ne semblent pas constituer des structures majeures de fuites de fluides, en tous les cas pas sur des distances importantes. Enfin, les quelques exemples cités soulignent aussi qu'il faut se garder de généralisations hâtives, et donc continuer à privilégier l'acquisition analytique.

Remerciements

Je voudrais remercier Paul Rigny de m'avoir sollicité pour cet article, Annie Bouzeghaia (Centre de géochimie de la surface, CNRS/ULP) pour son aide dans la confection des figures, Michel Rautureau pour m'avoir autorisé (en accord avec les Éditions Septima) à reproduire l'image de la *figure 3*, et Barbara Brunet-Imbault qui l'a réalisée.

Notes et références

(1) Il s'agit de constructions à base de matériaux argileux dont le rôle est d'augmenter l'isolation des colis dans les ouvrages souterrains par rapport aux couches géologiques encaissantes.
(2) meq : milliéquivalent.
(3) Les environnements supergènes englobent l'ensemble des formations géologiques entre la surface et quelques milliers de mètres de profondeur.
(4) La distinction entre actuel et récent peut paraître subtile aux non-initiés : « actuels » se rapportent à tous les sédiments qui se déposent « sous nos yeux » et « récents » se rapportent à tous les sédiments déposés « récemment » avant que nous puissions les observer (de quelques centaines à quelques millions d'années).
(5) Les constituants primaires caractérisent la formation des roches et les secondaires, leur altération ultérieure, en particulier par leur mise à l'affleurement.

(6) Il s'agit d'un microscope électronique à balayage appelé environnemental car la chambre d'analyse n'est pas portée à un vide poussé, qui détruit souvent les textures primaires des objets observés, mais à une pression proche de celle de l'atmosphère, qui permet de modifier le degré d'humidité, la température et même la chimie des vapeurs introduites.

(7) La diagenèse est un concept qui englobe tous les changements cristallochimiques et organochimiques que peut subir un sédiment après son dépôt. Cette notion est relativement vague, mais ses effets sont notoires en particulier sous l'effet d'une température croissante, même modeste, et aussi sous l'effet de fluides interstitiels piégés dans les sédiments pendant leur dépôt et qui sont expulsés des roches sous l'effet de la compaction. La diagenèse est donc un processus souvent lié à l'enfouissement de sédiments et qui se situe dans un domaine de température de 30 à 130 °C, à la limite supérieure de la « fenêtre à huile » des pétroliers. Au-delà commence le domaine métamorphique, souvent appelé « anchimétamorphisme » car peu ou pas visible dans les roches. Dans le cas de stockage de déchets radioactifs dans des couches géologiques, il faut être conscient que l'entreposage va « ajouter » une dimension anthropique à la diagenèse naturelle, ce qui complique la situation et surtout nécessite une référence de l'état cristallo-minéralo-géochimique de la cible avant tout stockage pour pouvoir identifier et quantifier tout changement lié au stockage.

[1] Robertson R.H.S., *Mineral use guide*, Cleaver-Hume Press, London, **1961**.

[2] *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, G.W. Brindley, G. Brown (eds), Mineralogical Society of London, Monography 5, **1984**.

[3] Bailey S.W., Summary of recommendations of AIPEA Nomenclature Committee, *Clay Minerals*, **1980**, *15*, p. 85.

[4] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., *Minéralogie des argiles* : I. Structure et propriétés physico-chimiques ; II. Classification et nomenclature, 2e éd., Masson, Paris, **1982**.

[5] Velde B., *Clay Minerals: A physico-chemical explanation of their occurrence*, Elsevier, Amsterdam, **1985**.

[6] Rautureau M., Caillère S., Hénin S., *Les argiles*, 2nde éd., Éditions Septima, **2004**.

[7] Rinnert E., *États d'hydratation d'argiles suivis par analyses vibrationnelles de l'eau et des hydroxyles dans le proche infrarouge. Application aux systèmes saponite et bentonite*, Thèse Université Henri Poincaré, Nancy, **2004**.

[8] *Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals*, H. Van Olphen, J.J. Fripiat (eds), Pergamon Press, Oxford, **1979**.

[9] Reynolds R.C., Interstratified clay minerals, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, G.W. Brindley, G. Brown (eds), Mineralogical Society of London, **1980**, p. 249.

[10] Srodon J., Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction, *Clays and Clay Minerals*, **1980**, *28*, p. 401.

[11] Srodon J., X-ray identification of illitic materials, *Clays and Clay Minerals*, **1984**, *32*, p. 337.

[12] Nadeau P., Wilson M.J., McHardy W.J., Tait J.M., Interstratified clays as fundamental particles, *Science*, **1984**, *225*, p. 923.

[13] Bethke C.M., Altaner S.P., Layer-by layer mechanism of smectite illitization and application to a new rate law, *Clays and Clay Minerals*, **1986**, *34*, p. 136.

[14] Pusch R., Transport of radionuclides in smectite clay, Environmental interactions of clays, A. Parker, J.E. Rae (eds), Springer, Berlin, Heidelberg, **1998**, p. 7.

[15] Michel P., Clauer N., Michels R., Trouiller A., *Experimental investigations of clay-organic matter interactions*, Joint Earth Sciences Meeting, Société Géologique de France-Geologische Vereinigung, Strasbourg, 20-25 sept. **2004**.

[16] Clauer N., Liewig N., Pierret M.C., Toulkeridis T., Crystallization conditions of fundamental particles from mixed-layers illite-smectite of bentonites based on isotopic data (K-Ar, Rb-Sr and $\delta^{18}O$), *Clays and Clay Minerals*, **2003**, *51*, p. 664.

[17] Aronson J.L., Hower J., Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. 2. Radiogenic argon evidence, *Geological Soc. of Am. Bull.*, **1976**, *87*, p. 738.

[18] Sucha V., Kraus I., Gerthofferova H., Petes J., Serekova M., Smectite to illite conversion in bentonites and shales of the East Slovak Basin, *Clay Minerals*, **1993**, *28*, p. 243.

[19] Freed R.L., Peacor D.R., Geopressured shale and sealing effect of smectite to illite transition, *Am. Ass. of Petroleum Geologists Bull.*, **1989**, *73*, p. 1223.

[20] Eberl D.D., Hower J., Kinetics of illite formation, *Geological Soc. of Am. Bull.*, **1976**, *87*, p. 1326.

[21] Clauer N., Srodon J., Francu J., Sucha V., K-Ar dating of illite fundamental particles separated from illite/smectite, *Clay Minerals*, **1997**, *32*, p. 181.

[22] Rousset D., Clauer N., Discrete clay diagenesis in a very low-permeable sequence constrained by an isotopic (K-Ar and Rb-Sr) study, *Mineralogy and Petrology*, **2003**, *145*, p. 182.

[23] Rousset D., *Étude de la fraction argileuse de séquences sédimentaires de la Meuse et du Gard. Reconstitution de l'histoire diagénétique et des caractéristiques physico-chimiques des cibles. Aspects minéralogiques, géochimiques et isotopiques,* Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2002**.

[24] Montes-Hernandez G., *Étude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie électronique à balayage environnemental (ESEM) et l'analyse digitale d'images*, Thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2002**.

[25] Buschaert S., Fourcade S., Cathelineau M., Deloule E., Martineau F., Ayt Ougougdal M., Trouiller A., Widespread cementation induced by inflow of continental water in the eastern part of the Paris basin: O and C isotopic study of carbonate cements, *Applied Geochemistry*, **2004**, *19(8)*, p. 1201.

[26] Techer I., Lancelot J., Clauer N., Liotard J.M., Advocat T., Alteration of a basaltic glass in an argillaceous medium: The Salagou dike of the Lodève Permian Basin (France). Analogy with an underground nuclear waste repository, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **2001**, *65*, p. 1071.

[27] Techer I., Lancelot J., Rousset D., Boisson J.Y., Clauer N., Isotopic characterization of thermally induced mass transfers in claystones intruded by a basaltic dike: a natural analogue for testing high-level and long-live radioactive waste disposals, *Applied Geochemistry*, soumis.

[28] *Description des modèles conceptuels du milieu géologique, Rapport C RP ADS 99.011*, Andra, **1996**.

Norbert Clauer
est directeur de recherche au CNRS, Centre de géochimie de la surface de Strasbourg*, et consultant à l'Andra.

* EOST, Centre de géochimie de la surface, CNRS UMR 7517, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex.
Tél. : 03 90 24 04 33. Fax : 03 90 24 04 02.
Courriel : nclauer@illite.u-strasbg.fr

2e Journée « Arômes et parfums »
17 juin 2005, Nice-Sophia Antipolis

Les scientifiques du pôle Arômes, Saveurs, Parfums, Cosmétiques et Produits aromatiques, se réuniront autour de thèmes porteurs et d'actualité : chimie organique, chimie analytique, techniques d'extraction, produits naturels, formulation, législation. L'objectif de cette journée est de prendre en compte les souhaits des professionnels du secteur des arômes et parfums dans un cadre propice aux échanges.

• http://aromesetparfums.over-blog.com/

Contact : Xavier Fernandez. Tél. : 04 92 07 64 69. Courriel : xavier.fernandez@unice.fr

Fluides passés et actuels dans les formations granitiques et argileuses

Helmut Pitsch K., Catherine Beaucaire et Jean-Luc Michelot

Résumé Caractériser la chimie et le mouvement de l'eau dans des formations géologiques sélectionnées parce qu'elles en contiennent très peu relève du paradoxe. Nous exposons la genèse d'un modèle prédictif des interactions eau-roche applicable au milieu cristallin ou sédimentaire. Les transferts élémentaires sont décrits et des méthodes expérimentales particulières développées pour ces milieux sont citées.

Mots-clés **Contrôle géochimique, transfert, modèle prédictif.**

Abstract **Past and present fluids in granitic and clayey formations**
To characterize chemistry and movement of water in geological formations chosen for their very low water content is somehow paradoxical. We expose the genesis of a predictive model for water-rock interactions applicable to crystalline or sedimentary media. Elemental transfers are described and specific experimental methods developed for these media are cited.

Keywords **Geochemical control, transfer, predictive model.**

Des questions essentielles

Aux profondeurs considérées pour le stockage des déchets radioactifs, les formations géologiques contiennent de l'eau, en plus ou moins forte proportion. Or l'eau est le principal ennemi du stockage : vecteur du transport des éléments toxiques vers la biosphère, c'est aussi le fluide naturel agresseur par excellence, en raison de sa réactivité chimique potentielle vis-à-vis de la roche, des barrières de confinement successives et des déchets eux-mêmes. Pour garantir son rôle de confinement des éléments hautement radioactifs et de période* longue, le couple eau-roche hôte doit être stable sur plusieurs hectomètres ou kilomètres pendant des dizaines de milliers d'années, en particulier du point de vue chimique. Il faut aussi que la circulation de l'eau de la formation vers le stockage soit restreinte, tant au sein de la matrice rocheuse que dans les fractures qui la traversent. *A priori*, on trouve ces caractéristiques dans les couches argileuses homogènes très étendues des grands bassins sédimentaires et aussi dans les granites qui, dans certains massifs, forment des blocs kilométriques faiblement fracturés, délimités par de grandes failles ; mais en faire la preuve n'est pas une question triviale.

La conception d'un stockage profond pose donc à la géochimie des questions complexes : quelle est la composition des eaux naturelles confinées dans une roche profonde ? Comment peut-on la mesurer ? Quels sont les mécanismes d'interaction entre eau et roche à court et long terme ? Peut-on décrire leur état d'équilibre et prévoir l'impact des perturbations ? Comment circulent les fluides dans ces formations ? Peut-on prévoir les circulations futures ? Comment se font les transferts élémentaires ?

Deux grandes difficultés se présentent : l'analyse directe de l'eau dans un milieu qui en contient très peu (parfois quelques pour cent seulement) est très difficile, voire impossible, et d'autre part on cherche à prévoir des comportements sur des durées sans commune mesure avec celle d'une expérimentation classique. La démarche adoptée, habituelle en sciences de la Terre, est alors de regarder en arrière afin d'essayer de comprendre comment les eaux ont circulé par le passé et comment elles ont acquis leur composition actuelle, pour construire un modèle mécanistique qui permette de prévoir le comportement à venir.

Pour valider un tel modèle, de nombreuses données représentant effectivement la situation *in situ* sont nécessaires. Les travaux que nous décrivons sont sous-tendus par de nombreuses campagnes de prélèvement et d'analyse à travers l'Europe et le Canada, pour lesquelles des méthodes existantes ont dû être adaptées et d'autres mises au point spécifiquement, et l'analyse critique des données a été un pas essentiel de la démarche de modélisation.

Eaux naturelles et roches : un peu d'histoire

Les formations géologiques envisagées ont plusieurs dizaines à plusieurs centaines de millions d'années d'existence. Elles ont emprisonné de l'eau chargée en éléments chimiques lors de leur formation, puis des minéraux se sont dissous, d'autres ont précipité, des apports externes ont pu avoir lieu de façon plus ou moins intermittente, en fonction des conditions tectoniques et climatiques : infiltration d'eaux de surface (météoriques), remontée de fluides géothermaux provenant de la croûte profonde, éventuellement diffusion de gaz rares depuis le manteau terrestre. Mouvements de fluides, mélanges et transferts élémentaires peuvent être tracés par des solutés « conservés », non affectés par des réactions chimiques (par exemple certains halogénures tels Cl^-, Br^-), ou bien par la

composition isotopique des éléments constitutifs (H, O, C, S…) de certaines espèces particulières. Les méthodes de la géochimie isotopique permettent également de discriminer des processus chimiques particuliers [1].

En milieu profond, le rapport roche/eau est élevé et le mouvement de l'eau très lent. C'est donc la roche qui impose sa composition chimique à l'eau qu'elle emprisonne. Un tel système peut être considéré comme étant en évolution permanente, très lente, vers une stabilité toujours plus grande. Des minéraux se dissolvent, de nouvelles combinaisons d'espèces dissoutes atteignent la saturation et précipitent (minéraux secondaires), et ainsi de suite. Si le système est fermé, sa composition élémentaire globale reste inchangée et ce processus est appelé recristallisation isochimique [2]. A un instant donné, on peut considérer qu'un ensemble eau-roche se trouve en état d'« équilibre dynamique » et on peut lui appliquer les lois de la thermodynamique. C'est ainsi que Michard [3] et d'autres à sa suite, en appliquant au contexte naturel les règles de la chimie des solutions précédemment développées par Charlot [4], ont élaboré les modèles qui seront décrits ici. On s'intéresse dans un premier temps aux éléments « majeurs » : alcalins, alcalino-terreux, chlore, soufre, silice, aluminium… qui définissent la chimie globale de l'eau en équilibre avec la roche et imposent leur comportement aux éléments « trace » endo- ou exogènes, par exemple les éléments radioactifs issus d'un stockage.

Le premier objet d'étude a été le granite, roche ignée (cristallisée à haute température), de minéralogie bien définie et pérenne (quartz, feldspath et mica), qui présente une porosité intergranulaire et des fractures où se forment les minéraux secondaires. Par contre, les roches argileuses ont une histoire géologique plus complexe, avec des transformations minérales parfois importantes. Outre les aluminosilicates (kaolinite, illite, smectite…), elles contiennent souvent de nombreux minéraux accessoires : quartz, calcite, dolomite, oxydes de fer, pyrite… Elles constituent un milieu poreux à très faible teneur en eau, avec une morphologie en micrograins. Les « feuillets » argileux ont la propriété de fixer des espèces présentes dans l'eau interstitielle*, en particulier des cations, ce qui enrichit la phénoménologie des équilibres eau-roche.

Les granites : équilibres de dissolution-précipitation

Un modèle d'équilibre global

En situation d'équilibre thermodynamique, la concentration dans l'eau interstitielle des principaux éléments issus de la roche est limitée par les réactions de dissolution-précipitation mises en jeu dans le processus de recristallisation isochimique. Par exemple, la coexistence des minéraux secondaires calcédoine, kaolinite et albite « tamponne » la concentration du sodium dans l'eau :

$$\underset{\text{(albite)}}{NaAlSi_3O_8}\downarrow + \tfrac{1}{2}\,H_2O + H^+ \leftrightarrows Na^+ + \tfrac{1}{2}\,\underset{\text{(kaolinite)}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}\downarrow + 2\,\underset{\text{(calcédoine)}}{SiO_2}\downarrow \qquad (1)$$

La constante de la loi d'action de masse $K°(T) = (Na^+)/(H^+)$ montre qu'à une température donnée, l'activité du sodium, et donc sa concentration, est reliée directement au pH de l'eau.

Les éléments de ce type sont dits *géochimiquement contrôlés* ; dans l'eau, ils sont souvent sous forme de cations métalliques, hydrolysés ou non, et leur activité est reliée à celle du proton par une loi du type $K_i(T) = (M_i^{i+})/(H^+)^i$.

D'autres éléments ne participent à aucun équilibre de ce type, leur solubilité n'est limitée par aucune loi d'action de masse : ils sont dits *mobiles*. Leurs concentrations ne peuvent donc pas être calculées, elles font partie des variables indépendantes du modèle. Le chlore en est un exemple : généralement peu présent dans les roches, il peut être très abondant dans les eaux sous forme de chlorure, dont les principaux composés inorganiques sont très solubles.

On voit donc que l'on peut calculer la composition complète d'une eau en équilibre avec une roche connue si l'on dispose des données suivantes :
- la paragenèse (assemblage de minéraux) responsable des contrôles géochimiques et les constantes des équilibres correspondants,
- les concentrations de tous les éléments mobiles,
- la température et la pression.

Par remplacement dans l'équation d'électroneutralité, on aboutit finalement à une équation qui permet de calculer le pH de l'eau interstitielle et par suite la concentration de chaque espèce :

$$\underset{\text{(proton)}}{(H^+)/y_H} + \underset{\text{(éléments contrôlés)}}{\Sigma\, i.K_i.(H^+)^i/y_{Mi}} = \underset{\text{(hydroxyle)}}{(K_{H2O}/(H^+))/y_{OH}} + \underset{\text{(éléments mobiles)}}{\Sigma\, j.[A_j^{j-}]} \qquad (2)$$

Les crochets symbolisent une concentration et y un coefficient d'activité d'espèce, K_{H2O} est la constante d'autodissociation de l'eau.

Une résolution approximative de cette équation, donnant un bon ordre de grandeur, est possible grâce aux diagrammes de Sillen [3]. En fait, il faut également tenir compte de tous les équilibres de complexation qui peuvent avoir lieu dans le milieu, ce qui introduit autant d'équations nouvelles. Des logiciels comme MINEQL®, PHREEQE®, CHESS®, Geochemist's Workbench®... permettent d'effectuer aisément le calcul. La précision est limitée par celle des données, d'où l'importance d'une bonne mesure des variables indépendantes et de la constitution d'une banque de données thermodynamiques aussi fiables que possible.

L'équation (2) met bien en évidence qu'à une température donnée, il n'existe pas une solution unique, mais une famille de solutions : il y a autant de compositions d'eau possibles que d'ensembles de valeurs pour les concentrations des éléments mobiles. Ceci explique que, même si la paragenèse minérale est la même partout, on peut prélever en différents points d'un même massif des eaux de compositions assez différentes, en équilibre avec la roche, correspondant à des évolutions locales différentes.

Application à divers contextes

Ce modèle a été appliqué, avec succès, dans différentes formations granitiques (Pyrénées, Massif Central, Corse, Piémont, Bulgarie, Galice…) pour expliquer la composition chimique des eaux thermales [3, 5]. L'existence d'eaux de composition chimique similaire dans le granite de Stripa en Suède a incité Grimaud, Beaucaire et Michard à tester l'applicabilité de ce modèle dans un contexte de basse température [6]. Le site de Stripa rassemble sur un territoire relativement limité et bien circonscrit un ensemble d'eaux de compositions chimiques variées dans une large gamme de concentrations [7]. Parmi tous les constituants, les ions

chlorures apparaissent comme les plus représentatifs de la différenciation chimique de ces eaux : leur teneur est reliée indirectement au temps de séjour des eaux dans l'encaissant granitique, les eaux les plus riches en chlorures correspondant aux eaux les plus évoluées. En tant qu'ions « mobiles », leur concentration ne connaît pas d'autre limitation.

Si l'on considère que les différents éléments provenant de la dissolution des minéraux primaires sont relâchés progressivement dans la solution avec un rapport constant, les premières étapes de l'altération de la roche s'accompagnent de l'accumulation des espèces en solution jusqu'à ce que leur concentration soit contrôlée par la précipitation d'une nouvelle phase. Les concentrations du silicium et de l'aluminium sont très vite contrôlées par les équilibres avec la calcédoine (SiO_2) et la kaolinite ($Al_2Si_2O_8$). Viennent ensuite le tour du carbone, contrôlé par les carbonates, et des autres éléments majeurs (K, Mg, Ca et Na) qui entrent dans la formation de phases alumino-silicatées plus complexes (feldspaths, zéolites). La précipitation de la calcite $CaCO_3$ s'accompagne d'une diminution de la concentration en ions bicarbonates, celle du calcium continue de croître jusqu'à atteindre la saturation avec une phase alumino-silicatée calcique (laumontite) correspondant à un premier assemblage de minéraux à l'équilibre avec l'eau interstitielle. Les réactions de dissolution des minéraux primaires se poursuivant, les eaux évoluent vers l'équilibre avec un deuxième assemblage de minéraux, où la kaolinite est remplacée par la prehnite, plus pauvre en aluminium.

L'évolution vers un tel état d'équilibre peut être figurée dans un diagramme de Korjinski. Par exemple, comme pour toutes les eaux étudiées, l'équilibre avec la calcédoine maintient la concentration du silicium dissous constante, il est intéressant de représenter pour chacune $\log (Ca^{2+})/(H^+)^2$ en fonction de $\log (Na^+)/(H^+)$ (*figure 1*). Dans un tel diagramme, des droites représentent les équilibres chimiques entres les autres minéraux (en présence de calcédoine) et délimitent leurs domaines d'existence. Par exemple, la droite verticale représente l'équilibre entre albite et kaolinite vu précédemment : $\log (Na^+)/(H^+) = K°(T)$. Les points représentatifs des eaux peu évoluées, n'ayant pas encore atteint un état d'équilibre global, s'alignent dans le domaine de la kaolinite. Les eaux plus évoluées se concentrent autour de deux points triples correspondant à chacun des deux assemblages minéralogiques en équilibre avec elles : laumontite-albite-kaolinite et laumontite-prehnite-albite, en plus de la calcédoine.

Si les chlorures restent peu concentrés dans les eaux de Stripa, en-deçà de 0,02 $mol.L^{-1}$, dans d'autres eaux granitiques suédoises comme à l'île d'Äspö, l'infiltration d'eaux marines ou de saumures anciennes peuvent leur faire atteindre 0,3 $mol.L^{-1}$. Dans le socle précambrien[(1)] canadien [8], de véritables saumures ont pu s'accumuler avec des concentrations en chlorures s'élevant à 5 $mol.L^{-1}$. Dans ces deux cas, les eaux sont globalement équilibrées et le modèle présenté ici permet d'expliquer leur composition, avec une dominante chlorurée calcique et des concentrations en calcium jusqu'à 1,6 $mol.L^{-1}$.

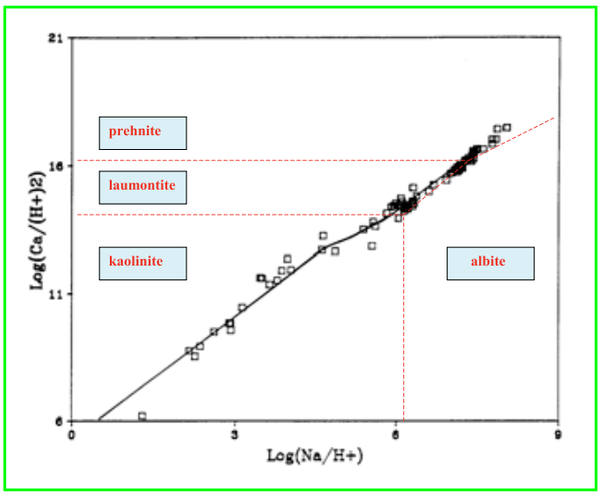


Figure 1 - Diagramme de Korjinski montrant l'évolution géochimique des eaux du site de Stripa.
Prehnite : $Ca_2Al_2Si_3O_{10}(OH)_2$; laumontite : $CaAl_2Si_4O_{12}(OH)_4$; kaolinite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$; albite : $NaAlSi_3O_8$. Toutes les eaux sont à l'équilibre avec la calcédoine SiO_2.

Les argiles : l'échange d'ions en plus

Extension du modèle aux eaux sédimentaires

Il était naturel de chercher à généraliser le modèle de régulation de la chimie des eaux granitiques. Le programme européen ARCHIMEDE [9] a permis de montrer sa validité dans un contexte argileux, à condition d'admettre l'hypothèse de Helgeson [10] et Michard [3] selon laquelle les contrôles géochimiques opèrent non pas à partir des phases argileuses, de composition souvent mal définie et métastables d'un point de vue thermodynamique, mais à partir des minéraux secondaires, plus individualisés. On peut ainsi prévoir la composition de l'eau interstitielle, de celle qui remplit des fractures ou de celle qui circule dans des aquifères à condition de connaître la minéralogie de chaque compartiment [11]. L'exemple présenté dans la *figure 2* montre la puissance du modèle [12].

Sorption sur les surfaces minérales

La sorption de cations à la surface des feuillets d'une argile* est un phénomène connu depuis longtemps, qui d'ailleurs ne se limite pas aux aluminosilicates. Beaucoup plus rapide que la dissolution-précipitation, la sorption met en jeu des énergies plus faibles : si la solution est en équilibre avec la roche, elle est donc *a priori* aussi en équilibre avec sa surface. Celle-ci constitue un réservoir de cations de grande capacité, homogène à grande échelle, dont la composition reflète celle de l'eau interstitielle, qui réagit rapidement aux perturbations exogènes et joue un rôle déterminant dans la migration des éléments trace (voir l'article de Toulhoat *et al.* dans ce numéro). Comprendre ce phénomène est donc indispensable à la modélisation globale du système eau-roche argileuse.

On quantifie la sorption par le coefficient de distribution entre la phase liquide et la phase solide, une grandeur conditionnelle qui dépend de la nature de l'élément et de la phase minérale considérés, de la température et de la composition de l'eau interstitielle :

$$D \text{ ou } K_d = \frac{[\text{élément dans la roche}]}{[\text{élément dans l'eau}]}$$

La variation de ces coefficients peut être décrite de façon empirique (isothermes de Langmuir, Freundlich, Toth...) ou

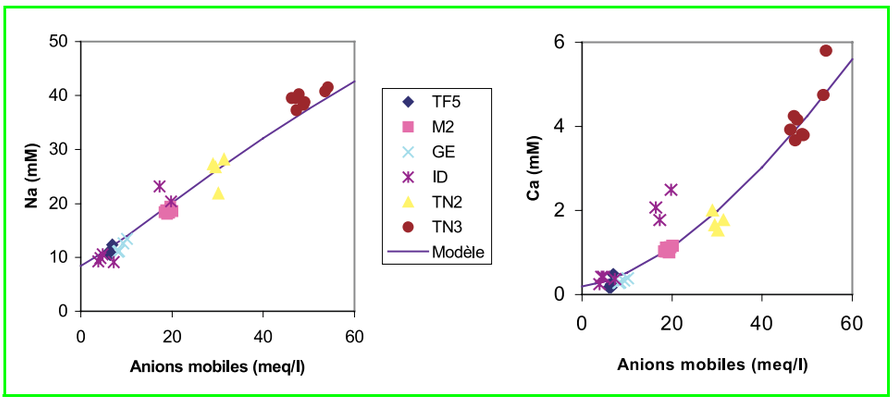


Figure 2 - Composition d'eaux argileuses prélevées dans différents forages réalisés depuis la station expérimentale de l'IRSN à Tournemire (Aveyron) et modélisation à partir de la paragenèse : calcite, dolomite, microcline, albite, chlorite, calcédoine et kaolinite [12].
Éléments mobiles : Cl et S. Les eaux du forage ID (✳) sont légèrement perturbées par une infiltration d'eau récente depuis l'aquifère sus-jacent.

interprétée à l'aide de deux modèles thermodynamiques : l'échange d'ions ou la complexation de surface. Dans ce dernier, le solide est considéré formellement comme le noyau d'un complexe et des espèces chargées ou non peuvent se lier à lui. Lors de la sorption d'un ion, il y a transfert net de charge d'une phase à l'autre, la loi d'action de masse classique est donc complétée par un terme d'énergie électrostatique et il faut pour l'expliciter connaître les répartitions de charge à l'interface [13]. Dans le modèle d'échange d'ions, les deux phases sont considérées comme électriquement neutres et tout transfert de charge de l'une à l'autre est compensé par un transfert équivalent dans l'autre sens. Par exemple, l'échange entre sodium et calcium s'écrit :

$$2\,\overline{Na^+} + Ca^{2+} \leftrightarrows 2\,Na^+ + \overline{Ca^{2+}}$$

où les espèces sorbées sont surlignées. La constante d'équilibre :

$$K°_{Na/Ca}(T) = \frac{(\overline{Na^+})^2 \cdot (Ca^{2+})}{(Na^+)^2 \cdot (\overline{Ca^{2+}})}$$

traduit l'affinité relative du solide échangeur pour le sodium et le calcium.

On voit que si la composition de la surface est connue, il suffit que l'activité de l'un des éléments soit fixée par un autre équilibre, par exemple celle de Ca^{2+} par la dissolution-précipitation de la calcite, pour que la concentration de l'autre puisse être calculée sans ambiguïté. Généraliser à de multiples échanges n'introduit qu'une complication de calcul.

Cette vision simple du phénomène a été formalisée il y a longtemps pour l'étude des sols ; des études systématiques d'échanges multi-élémentaires ont été menées sur des argiles diverses [14] et des progrès récents permettent une détermination précise de la composition de la surface des roches argileuses intéressant le stockage [15]. La prise en compte de la sorption des protons et la description de la surface d'une argile comme un échangeur à plusieurs types de sites de propriétés distinctes ont été introduites par Ly et ses collaborateurs [16-17]. Ceci a pu être mis en évidence en étudiant systématiquement la fixation d'éléments majeurs en fonction du pH de la solution (*figure 3*) et s'explique au niveau microscopique : les argiles présentent une charge structurale négative qui est compensée par la fixation électrostatique de cations sur la surface des feuillets (analogie avec une résine échangeuse de cations acide fort) mais aussi des groupes fonctionnels –OH en bord de feuillet, dont le proton est échangeable avec un autre cation comme sur une résine échangeuse acide faible.

Pour effectuer une modélisation, il faut donc considérer l'échange de tous les cations présents sur tous les sites existant à la surface de la roche, c'est-à-dire connaître les capacités d'échange et les constantes d'équilibre correspondantes à chaque type de site. De nombreuses données ont été acquises pour les argiles intéressant le stockage et les calculs peuvent être effectués avec les codes cités plus haut, en tenant compte des réactions de dissolution-précipitation et des équilibres de complexation pertinents [18]. La *figure 4* montre un exemple d'application à des eaux naturelles et synthétiques.

Nature et vitesse des transferts

Les formations géologiques envisagées pour le stockage des déchets nucléaires peuvent souvent être considérées

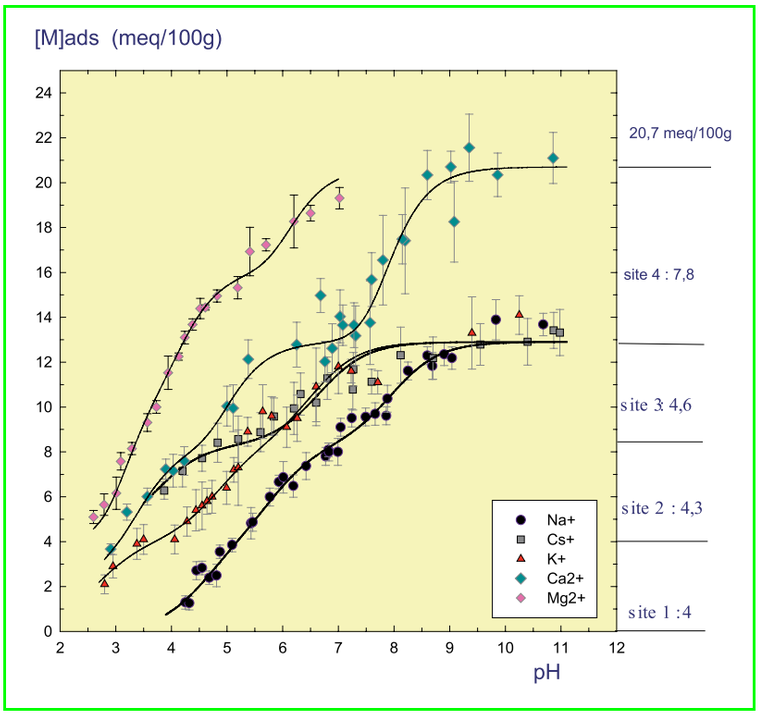


Figure 3 - Sorption des cations majeurs sur l'argilite* de Tournemire en fonction du pH en milieu homoionique [17].
Les courbes théoriques ajustées aux points expérimentaux fournissent les constantes d'échange et les capacités de sites indiquées à droite de la figure.

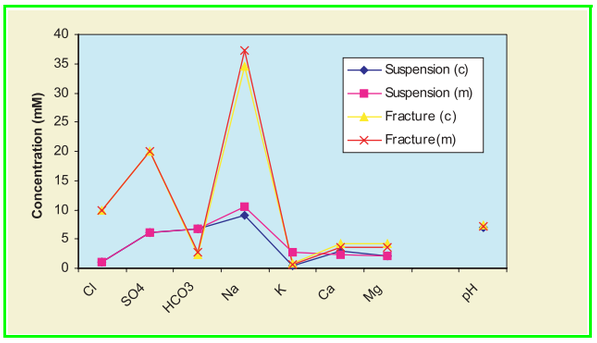


Figure 4 - Argilite de Tournemire : composition chimique d'une eau de fracture prélevée sur site et de celle d'une suspension de roche broyée (m).
Comparaison avec les concentrations calculées à l'aide des réactions d'échange d'ions et de l'équilibre avec la calcite (c). Chlorures et sulfates sont mobiles.

comme des milieux à double porosité. Dans les pores très fins de la matrice rocheuse, les transferts possibles sont essentiellement diffusifs, alors que dans la porosité « en grand » (fractures ou autres discontinuités lithologiques) des transferts convectifs peuvent se produire (voir l'article de Toulhoat *et al.* dans ce numéro). La vitesse des transferts convectifs dans les fractures peut être évaluée par la mesure des teneurs naturelles de l'eau en radio-isotopes tels que le carbone 14 (période 5 730 ans) et le chlore 36 (période d'environ 300 000 ans). Les distributions naturelles de concentrations en éléments dissous ou en isotopes dans l'eau de la porosité de matrice peuvent aussi fournir des informations sur la nature et la vitesse des transferts dans ce milieu. En effet, elles permettent de « caler » et/ou de valider les modèles numériques hydrodynamiques construits pour simuler ces transferts. Dans ce type d'étude, on utilise évidemment les éléments, ou leurs isotopes, les plus « conservés », c'est-à-dire ceux qui restent préférentiellement dans la solution et donc « tracent » le mieux celle-ci. Dans cette optique, les isotopes de la molécule d'eau (rapports $^{2}H/^{1}H$ et $^{18}O/^{16}O$) sont particulièrement bien placés, mais aussi le chlore (chlorure) et ses isotopes ($^{37}Cl/^{35}Cl$). Ainsi, la distribution de ces teneurs en traceurs naturels a permis de montrer sur de nombreux sites (Tournemire, Mont Terri, Gard…) que les transferts dans la matrice des formations argileuses sont principalement de nature diffusive.

A Tournemire par exemple, l'ensemble des roches qui forment la série géologique (calcaires inférieurs-couche argileuse-calcaires supérieurs) s'est déposé sous la mer au Jurassique, il y a environ 160 à 200 millions d'années. L'eau qui était alors présente dans les pores de ces roches devait donc avoir une composition chimique (chlorure) et isotopique ($^{2}H/^{1}H$) voisine de celle de l'eau de mer. Ultérieurement, lors de l'émersion de la série, les roches ont été soumises aux infiltrations d'eau météorique. En raison du contraste de perméabilité et de solubilité entre les calcaires et la couche argileuse, ces deux types de roche ont réagi de façons très différentes : l'infiltration d'eau de pluie dans les calcaires s'est réalisée rapidement, en créant des conduits par dissolution (karstification), alors que cette infiltration a été extrêmement lente dans la roche argileuse, très peu perméable et très peu soluble. Quasi instantanément à l'échelle géologique, c'est-à-dire en quelques milliers ou dizaines de milliers d'années après l'émersion, l'eau de mer

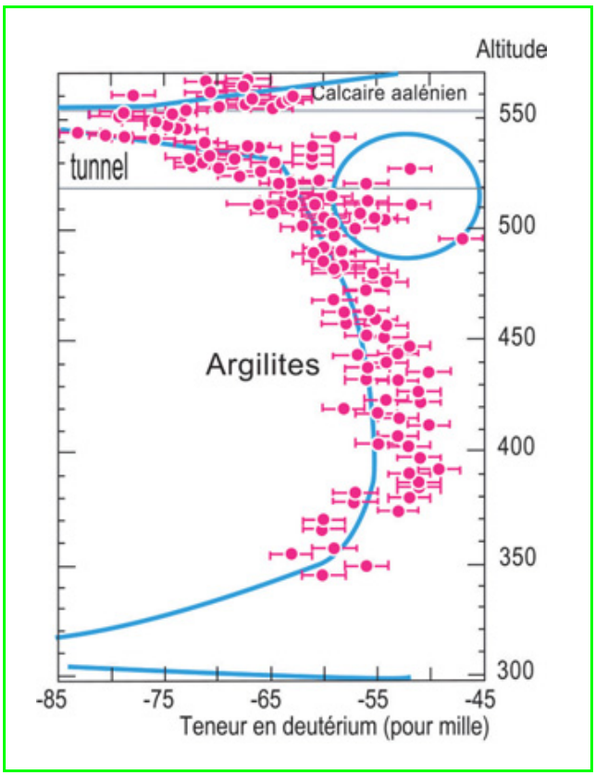


Figure 5 - Profil de distribution des teneurs en deutérium dans l'eau interstitielle de la formation de Tournemire en fonction de la profondeur [19].
La couche d'argilites, épaisse de plus de 250 m (d'environ 295 à 550 m d'altitude) est encadrée par deux aquifères calcaires. Elle est traversée par un ancien tunnel ferroviaire (altitude 520 m) depuis lequel ont été réalisés les forages carottés pour prélever les échantillons de roche. Les teneurs en deutérium mesurées (points roses) dans les eaux interstitielles extraites de ces échantillons sont comparées à une simulation numérique de la distribution de ces teneurs (lignes bleues) selon un modèle de diffusion pure depuis l'argilite vers les aquifères supérieur et inférieur. Le bon accord global du profil simulé avec les teneurs mesurées montre le rôle prédominant de la diffusion dans les transferts à l'échelle de la formation argileuse. Toutefois, certains points expérimentaux s'écartent significativement de la tendance diffusive générale (zone cerclée de bleu), indiquant une perturbation due à la présence de fractures.

initialement présente dans les pores des couches calcaires s'est trouvée remplacée par de l'eau de pluie infiltrée, alors que cette eau de mer restait presque totalement conservée dans les pores de la couche argileuse centrale. Cette situation a créé des gradients de teneurs élémentaires et isotopiques : au centre, dans les pores de la roche argileuse, persistait une eau de mer plus concentrée en Cl^- et en isotopes lourds (^{2}H, ^{18}O) que l'eau météorique présente dans la porosité des niveaux calcaires, au-dessus et au-dessous. Ces gradients sont à l'origine de flux de diffusion : le chlorure et les molécules d'eau riches en deutérium et oxygène 18 ont diffusé depuis la couche argileuse vers les niveaux calcaires. Des simulations de profils de concentrations en chlorure et deutérium ont été réalisées selon ce scénario [19], en considérant que le processus débutait il y a 53 millions d'années (émersion définitive de la série) : ces profils sont globalement en accord avec les concentrations mesurées (*figure 5*), ce qui montre la lenteur des transferts hydriques, essentiellement régis par le phénomène de diffusion à l'échelle de la couche argileuse. Toutefois, dans le détail, certaines teneurs mesurées

s'écartent de la « tendance diffusive ». Ces valeurs correspondent presque systématiquement à des eaux interstitielles de roche à proximité immédiate de fractures qui, même si elles sont actuellement colmatées, ont donc pu être le siège dans le passé de circulations d'eau (transfert convectif) dont la trace perturbe le signal diffusif général.

Analyser et mesurer : un défi continuel

Pour obtenir des données représentatives des conditions *in situ*, il faut vaincre deux difficultés inhérentes aux milieux étudiés pour le stockage. D'une part ils sont pauvres en eau, donc, lorsqu'il est possible, l'échantillonnage est délicat et peu productif. D'autre part, hors de leur contexte naturel, ni le pH ni le potentiel d'oxydoréduction (Eh) de ces fluides ne sont tamponnés car les systèmes régulateurs sont constitués par des minéraux de la roche. La composition des échantillons est donc susceptible d'évoluer très vite après leur prélèvement (dégazage, oxydation par l'air, précipitation…). Pour limiter ces artefacts, le programme ARCHIMEDE a inclus le développement d'un protocole rigoureux de traitement des échantillons sur le terrain, spécifique pour chaque analyse envisagée (*figure 6*). Ce n'est que par une mesure *in situ* que des valeurs précises et exactes du pH peuvent être mesurées [20] et la détermination de Eh est encore plus délicate : il faut plusieurs semaines au laboratoire pour mesurer dans une suspension d'argile une valeur représentative [21]. Une sonde géochimique qui permet de travailler *in situ* avec l'eau non perturbée (*figure 7*) est utilisée dans le laboratoire souterrain suédois d'Äspö pour mener diverses expériences (traçage, diffusion…).

D'autre part, l'extraction de l'eau interstitielle des roches argileuses fait encore l'objet de recherches importantes [22] et les méthodes d'analyse doivent être adaptées à la miniaturisation des échantillons : des développements nouveaux sont en cours pour l'analyse des isotopes stables de l'eau [23]. L'analyse des gaz inclus dans la roche permet de compléter le tableau des données à disposition du géochimiste [24]. Enfin, il ne faut pas oublier les méthodes spectroscopiques à l'échelle moléculaire dont le développement permet aujourd'hui, lorsqu'elles sont utilisées à bon escient, de confirmer la fixation de certaines espèces à la surface des minéraux [25].

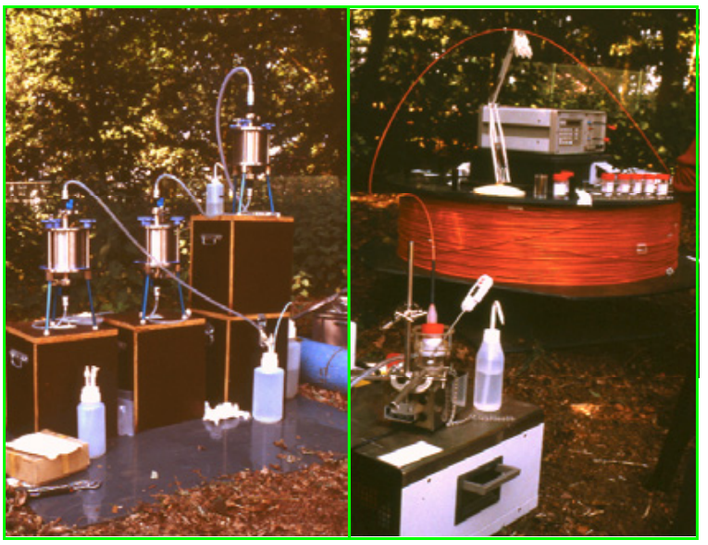


Figure 6 - Sur le terrain : filtration de l'eau en cascade (trois niveaux) sous argon et mesure du pH en forage profond avec une optode (étape d'étalonnage).

De nouvelles questions

Aujourd'hui, le fonctionnement chimique du couple eau-roche est en grande partie élucidé : dans les limites de la variabilité intrinsèque du milieu naturel, on peut prévoir son évolution normale ou en réaction à une perturbation (thermique, oxydoréductrice…) et le devenir des éléments dangereux peut y être décrit, à condition d'acquérir les données pertinentes avec un degré de précision et d'exactitude suffisant. De nombreuses équipes ont apporté leur savoir-faire et la collaboration internationale a joué un grand rôle dans les avancées obtenues. Des approches diverses convergent vers des outils performants [26] : au-delà des limites de cet exposé, les références permettent de remonter à la plupart des travaux importants.

Les résultats présentés ici relèvent d'une approche thermodynamique des systèmes eau-roche. La compréhension

Figure 7 - Vues partielles des composants de la sonde Chemlab 1 et de son installation dans un forage du laboratoire souterrain d'Äspö.
(Courtoisie de Métro-Mesures, concepteur et fabricant de la sonde ; détails sur le site www.metro-mesures.com).

de leur fonctionnement au niveau moléculaire est encore embryonnaire, la structuration de la phase fluide par le solide dans la microporosité reste à élucider et son influence sur le comportement des espèces dissoutes ou même sur les teneurs isotopiques de la molécule d'eau n'est pas maîtrisée. La mise en relation des différentes échelles d'observation est importante pour la transposition *in situ* des résultats obtenus en laboratoire ou dans d'autres contextes, ainsi que pour l'évaluation de la représentativité des échantillons. Ces questions constituent de nouveaux défis pour les physico-chimistes [27].

Enfin, nous n'avons pas abordé ici le domaine des processus biogéochimiques. Souvent incontournables pour analyser les perturbations d'origine anthropique, ils pourraient également intervenir par la réactivation d'archéobactéries emprisonnées dans la roche au cours de son histoire géologique, lorsqu'une modification de l'environnement leur redonne une mobilité et fournit les nutriments indispensables à leur activité.

Note et références

(1) ***Socle précambrien*** : soubassement continental cristallin très ancien (plus de 600 millions d'années).

[1] Fritz P., Fontes J.C., *Handbook of environmental isotope geochemistry*, vol. 1-3, Elsevier, **1980-1989**.

[2] Werner F., Giggenbach W.F., Mass transfer in hydrothermal alteration systems - A conceptual approach, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, *48(12)*, p. 2693.

[3] Michard G., La composition chimique des eaux thermominérales et géothermales, *Hydrogéologie*, **1990**, *4*, p. 253.

[4] Charlot G., *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, **1969**.

[5] Michard G., Fouillac C., Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du sud de la France, *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*, Y. Tardy (éd.), Éléments Tarbes, **1980**, p. 147-166.

[6] Grimaud D., Beaucaire C., Michard G., Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden, *Appl. Geochem.*, **1990**, *5*, p. 515.

[7] Nordstrom D.K., Ball J.W., Donahoe R.J., Whitemore D., Groundwater chemistry and water rock interaction at Stripa, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1989**, *53*, p. 1727.

[8] Frape S.K., Fritz P., McNutt R.H., Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1984**, *48*, p. 1617.

[9] Griffault L., Merceron T., Mossmann J.R., Neerdael B., De Cannière P., Beaucaire C., Daumas S., Bianchi A., Christen R., *Projet ARCHIMEDE-argile : acquisition et régulation de la chimie des eaux en milieu argileux pour le projet de stockage de déchets radioactifs en formation géologique*, Rapport final EUR 17454, **1996**.

[10] Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D., Summary and critique of the thermodynamic properties of rock forming minerals, *Am. J. Sci.*, **1978**, *278a*, p. 1.

[11] Beaucaire C., Pitsch H., Toulhoat P., Motellier S., Louvat D., Regional fluid characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Boom clay formation and in the Rupelian aquifer at Mol, Belgium, *Appl. Geochem.*, **2000**, *15*, p. 667.

[12] Beaucaire C., Savoye S., Michelot J.-L., Cabrera J., Groundwater characterisation and modelling of water-rock equilibria in the Tournemire argillaceous formation (Aveyron, France), *Appl. Geochem.*, **2005**, *soumis*.

[13] Stumm W., *Aquatic surface chemistry*, John Wiley, **1987**.

[14] Sposito G., *Chemical equilibria and kinetics in soils*, Oxford University Press, New York, **1994**.

[15] Fernandez A.M., Bayens B., Bradbury M., Rivas P., Analysis of the porewater chemical composition of a compacted bentonite used in an engineered barrier, *Phys. Chem. Earth*, **2004**, *29*, p. 105.

[16] Gorgeon L., Contribution à la modélisation physico-chimique de la rétention de radioéléments à vie longue par des matériaux argileux, Thèse de doctorat, Université Paris 6, **1996**.

[17] Jacquier P., Ly J., Beaucaire C., The ion-exchange properties of the Tournemire argillite. I. Study of the H, Na, K, Cs, Ca and Mg behaviour, *Applied Clay Science*, **2004**, *26*, p. 163.

[18] Mottelier S., Ly J., Gorgeon L., Charles Y., Hainos D., Meier P., Page J., Modelling of the ion-exchange properties and direct determination of the interstitial water composition of an argillaceous rock. Application to the Callovo-oxfordian low water-content formation, *Appl. Geochem.*, **2003**, *18*, p. 1517.

[19] Patriarche D., Ledoux E., Simon-Coinçon R., Michelot J.-L., Cabrera J., Characterization and modelling of diffusion process for mass transport through the Tournemire argillites (Aveyron, France), *Applied Clay Science*, **2004**, *26*, p. 109.

[20] Mottelier S., Noiré M.H., Pitsch H., Duréault B., pH determination of clay interstitial water using a fiber-optic sensor, *Sensors and actuators B*, **1995**, *29(1-3)*, p. 345.

[21] De Cannière P., Moors H., Van Ravestyn L., Measurements of E_h on slurries of Opalinus Clay (Mont Terri), *Technical Note TN 96-31, Geological waste Disposal, SCK•CEN*, Mol, Belgique, **1996**.

[22] Mäder U.K., Waber H.N., Gautschi A., New method for porewater extraction from claystone and determination of transport properties with results for Opalinus clay (Switzerland), *Proceedings of the 11th international symposium on water-rock interaction, Saratoga Springs, USA*, **2004**, p. 445.

[23] Altinier M.V., Massault M., Savoye S., Beaucaire C., Michelot J.-L., Waber H.N., Using different technical approaches for isotopic characterisation of pore water in argillaceous rocks, *Proc. Int. Symp. Isotopes in the hydrological cycle and environment*, Paris, **2004**, p. 15.

[24] Girard J.P., Fléhoc C., Gaucher E., Prinzhofer A., Étude isotopique du CO_2, de la vapeur d'eau et des alcanes dégazés par les argilites du Callovo-oxfordien de Bure (Bassin de Paris), *Proc. Int. Symp. Isotopes in the hydrological cycle and environment*, Paris, **2004**, p. 301.

[25] Sparks D.L., The role of synchrotron radiation in advancing the frontiers of water-rock interactions, *Proceedings of the 11th international symposium on water-rock interaction, Saratoga Springs, USA*, **2004**, p. 609.

[26] Pearson F.J., Waber H.N., Origin and evolution of pore-water solutes in the very-low permeability Opalinus clay, *Proceedings of the 10th international symposium on water-rock interaction, Villasimius, Italie*, **2001**, p. 1355.

[27] Sacchi E., Michelot J.-L., Pitsch H., Lalieux P., Aranyossy J.-F., Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods, processes and current understanding, *Hydrogeology Journal*, **2001**, *9(1)*, p. 17.

H. Pitsch K.

J.-L. Michelot

C. Beaucaire

Helmut Pitsch K. est ingénieur à l'IRSN*.

Catherine Beaucaire est ingénieur au CEA Saclay**.

Jean-Luc Michelot est chargé de recherches au CNRS***.

* IRSN, DEI, BP n° 17, 92262 Fontenay-aux-Roses Cedex.
Tél. : 01 58 35 91 45.
Courriel : helmut.pitsch@irsn.fr

** CEA-Saclay, DEN/DPC/SECR, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Tél. : 01 69 08 56 09.
Courriel : catherine.beaucaire@cea.fr

*** CNRS, UMR CNRS-UPS « IDES », Université Paris-Sud, Bât. 504, 91405 Orsay.
Tél. : 01 69 15 67 91.
Courriel : michelot@geol.u-psud.fr

SFC Eurochem Nancy 2005
28 août-1er septembre 2005

http://www.sfceurochem.com

Tarifs préférentiels pour les membres de la SFC et sociétés consœurs.

• Contact : Tél. : 03 83 68 47 82. Fax : 03 83 68 47 85. Courriel : eurochem2005@sfceurochem.com

Programme de R & D belge relatif aux déchets de moyenne et de haute activité

Expériences menées dans le laboratoire souterrain HADES dans l'argile de Boom

Ann Dierckx et Robert Gens

Résumé Le laboratoire souterrain HADES est creusé dans l'argile de Boom, formation de référence sélectionnée en Belgique pour l'étude du stockage des déchets nucléaires. Des expériences relatives aux effets produits par les déchets vitrifiés sur les matériaux y sont menées (projets CERBERUS et CORALUS). Des tests sont également faits sur le comportement des radionucléides : eau tritiée, percolation du ^{134}Cs durant sept ans, migration en 3D, percolation de l'américium et du technétium. La caractérisation géochimique de l'argile a aussi été étudiée (expériences ARCHIMEDE, ORPHEUS, MORPHEUS, PEGASUS). Les mesures *in situ* sont compétées par des expériences faites en laboratoire de surface ainsi que par la modélisation.

Mots-clés **Laboratoire souterrain, irradiation, matériaux, migration.**

Abstract **Belgian R&D program on waste of medium or high activity carried on in the underground laboratory HADES in Boom clay**

The HADES underground laboratory sits in the Boom clay geological formation selected in Belgium for the study of radioactive waste disposal. The experimental work carried out in the laboratory includes the following: study of the effects of vitrified waste on the surrounding materials (projects CERBERUS and CORALUS), tests on the behaviour of some radionuclides (tritiated water, ^{134}Cs percolation during seven years), 3D migration, percolation of americium and technetium, geochemical characterization (projects ARCHIMEDE, ORPHEUS, MORPHEUS, PEGASUS). The *in situ* experimentation is supplemented by surface laboratory experimentation as well as by modelling studies.

Keywords **Underground laboratory, irradiation damage, migration of radionuclides.**

L'ONDRAF (Organisme national des déchets radioactifs et matières fissiles enrichies) considère l'argile* de Boom comme la formation-hôte de référence pour la recherche et l'évaluation d'une solution de dépôt en profondeur pour les déchets MAVL* et HA* ; l'objectif étant de démontrer qu'il existe une solution sûre pour la gestion à long terme de ces déchets et qu'elle peut être mise en œuvre sans préjuger de l'endroit où, le cas échéant, cette mise en œuvre aura lieu. La zone nucléaire de Mol-Dessel est considérée comme le site de référence pour les études méthodologiques relatives à l'argile de Boom [1-2], qui est une argile silteuse peu indurée appartenant au Rupélien et située à une profondeur comprise entre 290 et 190 m sous la zone nucléaire de Mol-Dessel. Le programme de R & D a débuté en 1974 au Centre d'Études Nucléaires de Mol (SCK-CEN).

Parallèlement aux recherches réalisées dans les installations de surface, des études sont également conduites dans le laboratoire souterrain HADES (« high-activity disposal experimental site »), opérationnel depuis 1984. Depuis sa mise en service, diverses générations d'expériences *in situ* se sont succédées. Celles-ci portent entre autres sur la géochimie de l'argile de Boom, le comportement des radionucléides* (transport et chimie), ainsi que sur le comportement de divers matériaux susceptibles d'être présents dans le champ proche (matériaux cimentaires et métalliques, déchets vitrifiés) [3-4]. Les expériences relatives aux déchets vitrifiés, au comportement des radionucléides et à l'acquisition des paramètres géochimiques de l'argile de Boom font l'objet du présent article.

Étude du comportement des déchets vitrifiés

Une spécificité des études relatives au comportement des verres menées dans le cadre du programme belge est la réalisation de tests dans le laboratoire souterrain avec des échantillons de verres inactifs et faiblement dopés. Un des avantages des expériences *in situ* est le maintien sur de longues périodes de conditions stables représentatives de celles qui prévaudront en évacuation (contrôle plus aisé des conditions expérimentales). Les expériences *in situ* permettent d'atteindre des taux de réaction très avancés avec un nombre élevé d'échantillons représentatifs de différents types de verre et ce dans des conditions identiques. Parmi les différents types de verre testés figurent les verres PAMELA, produits par l'ancienne usine de retraitement

Eurochemic située sur le site de Belgoprocess à Dessel, et les verres SYNATOM, produits par l'usine de retraitement COGEMA située sur le site de La Hague.

Différentes techniques d'analyse ont été appliquées dont la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), particulièrement bien adaptée pour l'analyse de surface des échantillons. Des données fondamentales ont été obtenues sur les mécanismes de dissolution des verres. La durabilité des déchets vitrifiés (« input data » requises pour les évaluations de sûreté) a été inférée entre autres des données de tests *in situ* de longues durées. Trois comportements distincts en fonction du temps ont été mis en évidence à partir des mesures de perte de masse des échantillons [5] : une vitesse de dissolution proportionnelle à $\sqrt{t}$, à t et à t^2. Les profils d'analyse SIMS confortent les hypothèses avancées quant aux mécanismes de dissolution postulés. En partant du verre sain, trois zones, dont l'importance relative varie d'un cas de figure à l'autre, ont été identifiées : une zone de diffusion, une zone altérée (« gel layer ») et une zone de précipitation [6]. Pour les durées et les conditions expérimentales appliquées, on observe selon les cas de figure soit une dissolution congruente, soit une dissolution sélective (lixiviation* préférentielle de certains éléments).

Parmi les diverses expériences conduites dans le laboratoire souterrain HADES, on mentionnera en particulier le projet CERBERUS (« control experiment with radiation of the Belgian repository for underground storage »).

L'expérience CERBERUS [7], menée de 1987 à 1998, constitue la principale étude *in situ* des effets occasionnés sur l'argile de Boom ainsi que sur différents matériaux potentiels pour le champ proche par la mise en dépôt d'un colis de déchets vitrifiés (présence de sources ^{60}Co destinées à créer un champ de rayonnement gamma représentatif d'un tel colis, température amenée dans la formation argileuse à dépasser 100 °C par endroits). Le dispositif expérimental est illustré à la *figure 1*. Les résultats rapportés dans le cadre de cette expérience montrent que l'irradiation gamma n'a pas d'influence significative sur le comportement des verres dans l'argile [7].

Un autre projet d'envergure est le projet européen CORALUS (« Corrosion of active glass in underground storage conditions »), débuté en 1996 et qui se poursuivra pour les tests de plus longues durées (10 ans) jusqu'en 2013. Il s'agit de tests intégrés réalisés à 30 et 90 °C, en présence et en l'absence d'un champ d'irradiation gamma (représentatif d'un colis de verre réel), et avec différents matériaux de remblayage répartis sur quatre tubes d'essai modulaires différents (*figure 2*). Outre des échantillons inactifs, des échantillons de verre dopés avec des teneurs en neptunium, plutonium et américium correspondant aux quantités nominales du verre réel SYNATOM (COGEMA) sont utilisés [8-9].

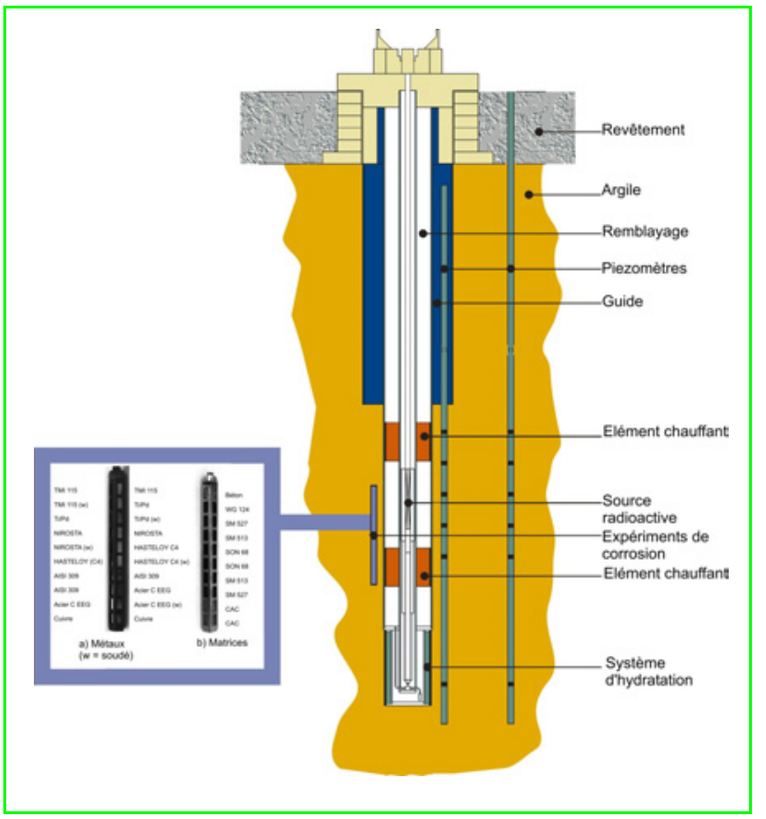


Figure 1 - Schéma de l'expérience *in situ* CEBERUS.

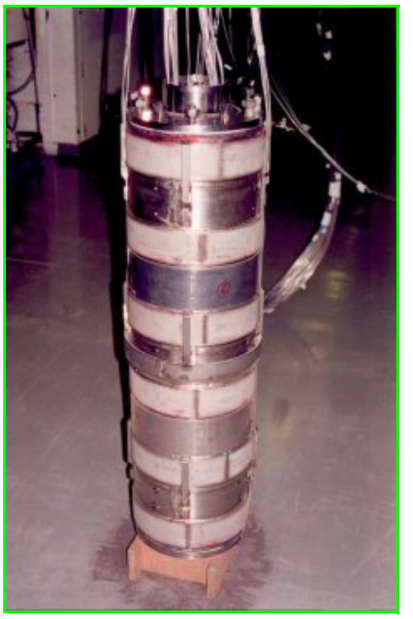


Figure 2 - Exemple de tube d'essai utilisé dans le cadre de l'expérience *in situ* CORALUS.

Comportement des radionucléides dans l'argile de Boom

Des tests de migration *in situ* ont été entrepris aussi bien avec des éléments peu ou non sorbés qu'avec des éléments fortement sorbés. Les objectifs des tests réalisés dans le laboratoire souterrain sont :

- de vérifier l'applicabilité des paramètres de migration déterminés en laboratoire de surface (aussi bien pour les espèces peu ou non sorbées que pour les espèces fortement retardées) ;
- de tester les modèles de migration à grande échelle (augmentation linéaire de l'échelle d'un facteur 50 entre les

Tableau I - Facteurs et/ou processus déterminant le comportement des radionucléides dans l'argile de Boom.
? : à confirmer, + : espèces faiblement ou modérément retardées, ++ : espèces fortement retardées.

	I	Cs	$C(HCO_3^-)$	Se	Tc	Pd	U	Np	Pu	Am	Cm
Eh				+	+		+	+	+		
Matière organique									+(?)	+	+
Exclusion anionique	+		+								
Filtration moléculaire									+(?)	+	+
Sorption		++	+(?)				+	+	++	++	++
Immobilisation (solubilité limitée)				+	+	+	+	+			

tests en laboratoire de surface réalisés sur des carottes d'argile et les tests *in situ* réalisés dans le laboratoire souterrain). Cette partie du programme ne concerne que les espèces peu ou non sorbées (eau tritiée ou HTO, I^-, $H^{14}CO_3^-$).

L'argile de Boom à l'aplomb de la zone nucléaire de Mol-Dessel étant caractérisée par une conductivité hydraulique verticale ($K_V \approx 2.10^{-12}$ m/s) et un gradient hydraulique naturel (2 m de colonne d'eau sur 100 m d'épaisseur d'argile) très faibles, la migration des radionucléides y est essentiellement contrôlée par la diffusion ; l'advection (convection) ne jouant qu'un rôle secondaire. Deux tests réalisés *in situ* dans le laboratoire souterrain illustrent très bien cette propriété, dont un, celui réalisé avec de l'eau tritiée, met en jeu des échelles spatiales et temporelles importantes [10].

Un test de migration à l'échelle métrique, débuté en 1988, démontre sans ambiguïté que la migration de l'eau tritiée relève d'un processus diffusif. Les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent sont en effet en très bon accord avec les prédictions théoriques calculées à partir d'un modèle strictement diffusif utilisant les paramètres déterminés dans le cadre de tests en laboratoire de surface.

Un test de percolation avec du ^{134}Cs mené durant sept ans sous un gradient hydraulique très élevé (600 à 1 300, alors que le gradient naturel est de 0,02) indique un effet de percolation insignifiant (profil d'activité dans la carotte d'argile quasiment symétrique par rapport à la position initiale de la source), démontrant ainsi que, même dans ces conditions extrêmes, la migration du césium reste essentiellement déterminée par la diffusion.

Un test de migration en trois dimensions a débuté en 1996 (injection d'un cocktail de carbonates marqués au ^{14}C et d'eau tritiée). Les données inhérentes à l'eau tritiée sont conformes aux prédictions théoriques. Des difficultés expérimentales rendent les mesures relatives aux ions bicarbonate actuellement peu fiables (évaluation des procédures en cours).

Dans le cadre de l'expérience CERBERUS, un test de percolation avec de l'américium (actinide trivalent très sensible à la complexation par la matière organique) et le technétium (élément très sensible au potentiel redox) a été réalisé. Aucun effet significatif dû au réchauffement et à l'irradiation n'a été observé pour ces deux éléments [1, 7].

Les facteurs et/ou processus déterminant le comportement des radionucléides dans l'argile de Boom sont repris dans le *tableau I* [2].

Acquisition des paramètres géochimiques de l'argile de Boom

Des études concernant la caractérisation géochimique de l'argile ont aussi été menées dans le laboratoire souterrain. L'expérience ARCHIMEDE (« acquisition et régulation de la chimie des eaux en milieu argileux pour le stockage de déchets radioactifs en formation géologique ») a significativement amélioré les connaissances dans ce domaine [11]. L'expérience ORPHEUS (« oxidation reduction potential and pH experimental underground station »), visant spécifiquement à la détermination du pH et du potentiel redox (Eh), a été installée dans le laboratoire souterrain fin 2000 [12-13]. Les résultats acquis jusqu'à présent corroborent ceux rapportés précédemment. Un schéma de l'expérience est présenté à la *figure 3*.

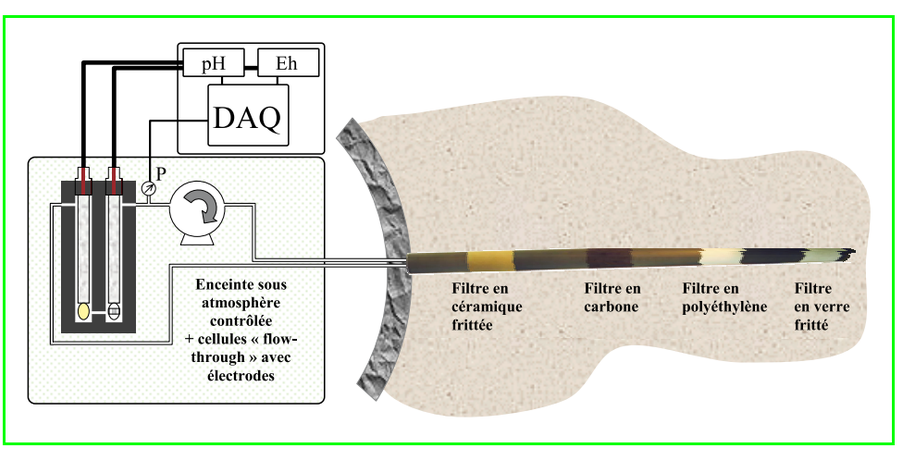


Figure 3 - Schéma de l'expérience *in situ* ORPHEUS relative à la mesure du pH et du potentiel redox Eh.
DAQ : système d'aquisition des données.

L'expérience MORPHEUS (« mobile organic matter pore water extraction in the HADES experimental underground site), mise en place dans le laboratoire souterrain en 2001, permet d'échantillonner l'argile sur une épaisseur de l'ordre de 40 m (phases solide et liquide) et de suivre l'évolution du milieu en fonction du temps après la mise en place du piézomètre. L'un des principaux objectifs de cette expérience est la caractérisation de la matière organique [14]. Les résultats d'analyses des échantillons prélevés montrent des variations au niveau de la composition de l'eau interstitielle* argileuse. Ces variations peuvent généralement être expliquées sur base du modèle « Boom clay equilibrium » existant, lequel s'applique à un système considéré à l'équilibre. Ce modèle

combinant solubilité et échanges ioniques permet d'interpréter les compositions d'eau interstitielle observées.

La détermination de la pression partielle en CO_2 (P_{CO2}) dans les conditions *in situ* est actuellement l'objet de mesures. Il s'agit de l'expérience PEGASUS (« partial pressure evolution of dissolved gases in real underground situations ») qui a débuté en 2004.

Les données acquises dans le cadre de l'expérience CERBERUS indiquent que la composition minéralogique de l'argile de Boom n'est pas significativement modifiée par le réchauffement et l'irradiation, le pH de la solution reste approximativement neutre et son potentiel redox reste réducteur.

L'ensemble des données acquises jusqu'à présent montrent que l'argile de Boom possède une série de caractéristiques géochimiques et physico-chimiques très favorables à la rétention des radionucléides [1-2] :
- milieu réducteur (~ - 270 mV/EHS) et légèrement alcalin (pH = 8,2) favorisant la réduction des espèces sensibles au potentiel redox en espèces peu solubles,
- capacité d'échange cationique élevée,
- ultrafiltration des colloïdes, et notamment des colloïdes organiques auxquels sont partiellement associés certains radionucléides, qui limite ainsi leur mobilité.

Conclusion

Afin d'une part d'évaluer le comportement des divers matériaux dans le champ proche, et d'autre part de caractériser la roche-hôte (géochimie de l'argile de Boom, comportement des radionucléides), trois approches sont poursuivies : études *in situ* dans le laboratoire souterrain HADES, études dans les installations de surface et modélisation. Ces trois démarches contribuent spécifiquement et de façon complémentaire à l'obtention d'arguments visant à démontrer la robustesse du système de dépôt (« confidence building »). Les tests *in situ* permettent par ailleurs de contrôler et d'imposer aisément des conditions représentatives d'un dépôt sur de longues périodes (conditions stables). Les mesures *in situ* sont quasiment incontournables pour la détermination de certains paramètres géochimiques de la formation-hôte comme le pH, le potentiel redox ou encore P_{CO2}.

Références

[1] SAFIR-2 : Safety assessment and feasibility interim report 2, *Report NIROND 2001-06E,* **2001**.

[2] Gens R., Lalieux P., De Preter P., Dierckx A., Bel J., Boyazis J.P., Cool W., The second safety assessment and feasibility interim report (SAFIR-2 Report) on HLW disposal in Boom Clay: overview of the Belgian program, Scientific basis for radioactive waste management XXVII, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2004**, 807, p. 917.

[3] Van Iseghem P., Kursten B., Valcke E., Serra H., Fays J., Sneyers A., In situ testing of waste forms and container materials: contribution to the identification of their long term behaviour, in Prediction of long term corrosion behaviour in nuclear waste systems, *Proceedings of an international workshop, Cadarache, France, 2002*, European Federation of Corrosion Publications, nr 36, D. Féron, D.D. Macdonald (eds), **2002**.

[4] Lodding A., Odelius H., Van Iseghem P., Belgian HLW glasses after burial in Boom Clay: elemental trends in leaching, *In situ testing of radioactive waste forms and engineered barriers, Report EUR 15629*, T. McMenamin (ed.), **1993**.

[5] Van Iseghem P., Aertsens M., Lemmens K., Lolivier P., Pirlet V., Valcke E., Jiang W., Long-term behaviour of high-level waste forms in clay repository environment, *A final report for the AIEA co-ordinated research programme*, agreement n° 6795/CF, **1991-1996**.

[6] Lodding A., Van Iseghem P., Corrosion of waste glasses in Boom Clay: studies of element concentration by SIMS, Scientific basis for radioactive waste management XIX, *Mat. Res. Soc. Proc.*, **1996**, *412*, p. 229.

[7] Heat and radiation effects on the near field of a HLW or spent fuel repository in a clay formation (CERBERUS Project), L. Noynaert (ed.), European Commission, *Report EUR 19125*, **2000**.

[8] Ribet I., Van Iseghem P., Valcke E., Crovisier J.-L., Curti E., Del Nero M., Grambow B., Luckscheiter B., Lemmens K., Schwyn B., GLASTAB, CORALUS-II, GLAMOR: Long-term behaviour studies of vitrified high-level waste, paper presented at the *EC Euradwaste'04 conference*, Luxembourg, 29-31 mars **2004**.

[9] Van Iseghem P., Valcke E., Godon N., Jockwer N., CORALUS: an integrated in situ corrosion test on α-active glass, Scientific basis for radioactive waste management XXI, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1998, *506*, p. 961.

[10] De Cannière P., Moors H., Lolivier P., De Preter P., Put M., Laboratory and in situ migration experiments in the Boom Clay, contract CE n° FI2W-CT90-0039, *Report EUR 16927*, **1996**.

[11] Griffault L., Merceron T., Mossmann J.R., Neerdael B., De Cannière P., Beaucaire C., Dumas S., Bianchi A., Christen R., ARCHIMEDE-ARGILE, CE Contract n° FI2W-CT90-0117, *Report EUR 17454*, **1996**.

[12] De Craen M., Wang L., Van Geet M., Moors H., Geochemistry of Boom Clay pore water at the Mol site, *report SCK-CEN-BLG 990,* sept. **2004**.

[13] Moors H., Wang L., Vandervoort F., De Cannière P., Dierckx A., Assessment of the in situ pH and Eh of Boom Clay. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement, International Meeting, Reims, 9-12 déc. **2002**, Andra, abstracts.

[14] Maes N., Wang L., Delécaut G., Bouwens T., Van Geet M., Put M., Weetjens E., Marivoet J., Van Der Lee J., Warwick P., Hall A., Maes A., Bruggeman C., Bennett D., Hicks T., Galson D., Migration case study: transport of radionuclides in a reducing clay sediment (Trancom-II), CE Contract n° FIKW-CT-2000-00008, Final Report, *Report EUR 21022EN*, **2004**.

A. Dierckx

Ann Dierckx est coordinatrice du pôle phénoménologie dépôt final catégories B et C et **Robert Gens** est coordinateur scientifique dépôt final catégories B et C à l'Ondraf-Niras*.

R. Gens

* Ondraf-Niras, avenue des Arts 14, 1210 Bruxelles, Belgique. Courriel : r.gens@nirond.be

Graine de Chimiste

Créée en 1991, l'association a pour objectifs d'exploiter le potentiel gestuel des enfants dès leur plus jeune âge, de les motiver à recevoir ultérieurement un enseignement scientifique, d'initier tout type de public à une démarche scientifique, de sensibiliser aux valeurs telles que le soin, la sécurité, l'organisation, l'autonomie... et de donner à chacun l'occasion de mieux comprendre le monde qui l'entoure.

La méthodologie est basée sur l'affectif, la mise en confiance et le jeu. Chacun manipule selon un protocole expérimental, il s'approprie la manipulation par les sens. Il est mis dans la peau du chimiste puisqu'il porte une blouse et se trouve responsable du matériel et des produits confiés. L'association s'adresse à tout public, particulièrement aux enfants et aux adolescents à partir de 4 ans. Les activités se déroulent dans des établissements scolaires, de loisirs, culturels, de vacances… principalement en Ile-de-France, mais aussi en province ou à l'étranger.

• Association Graine de Chimiste, Université Pierre et Marie Curie, Boite 67, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05. Tél./Fax : 01 44 27 30 71. Courriel : gdc@cicrp.jussieu.fr. www.sfc.fr/Graine%20de%20chimiste/presentation.htm

Séparation et recyclage des actinides

Enjeux, avancées et perspectives

Bernard Boullis et Michaël Lecomte

Résumé La séparation des éléments actinides des autres radionucléides ouvrirait la voie à de nouveaux types de gestion des déchets radioactifs. C'est pourquoi la séparation du neptunium, de l'américium et du curium a fait l'objet d'importantes recherches depuis une dizaine d'années. Une nouvelle molécule extractante, de la famille des diamides, a été sélectionnée suite à un large programme d'études expérimentales et de modélisation qui ont démontré sa capacité à séparer les actinides et les lanthanides des autres éléments. Une installation pilote, exploitée dans le laboratoire « chaud » Atalante a ensuite permis d'établir la faisabilité industrielle du procédé. L'étape suivante, la séparation entre les actinides et les lanthanides, est encore en phase d'études de laboratoire ; elle fait l'objet d'intenses efforts au plan international et est déjà marquée de succès très prometteurs.

Mots-clés **Extraction chimique, diamides, actinides, séparation.**

Abstract **Separation and recycling of actinide elements: objective, progress and perspective**
A prospective route toward the handling of radioactive waste involves a full separation of actinide elements from the other radionuclides, to apply to them specific treatments. Thus, the separation from other elements of the used fuel of neptunium, americium and curium has promoted recent research programs over the last ten years, which are summed up here. A new extracting molecule, from the diamides family, has been selected after a thorough survey with experimental trials and modelling, which proved its capacity to extract the actinides and the lanthanides from other elements. A pilot installation, run in the Atalante hot facility, has established the industrial feasibility of the process. The further separation between actinides and lanthanides is still in the laboratory stage and the object of numerous international efforts; very promising results have already been obtained.

Keywords **Chemical extraction, diamides, actinides, separation**

La chimie séparative des actinides, après avoir été le vecteur même de la découverte de ces propres éléments par Abelson, Mc Millan et Seaborg à Berkeley il y a près de 60 ans, a été depuis lors étroitement associée au développement des applications de la fission, tout d'abord dans le domaine de la défense (pour récupérer du plutonium), puis avec l'essor de la filière électronucléaire : la séparation des actinides est en effet une problématique essentielle de ce qu'il est convenu d'appeler le cycle du combustible nucléaire. Dans sa partie amont tout d'abord, où il s'agit d'extraire, de concentrer, de purifier l'uranium, puis d'enrichir sa teneur en isotope fissile avant son irradiation.

Mais c'est dans l'aval du cycle, au terme du séjour du combustible dans le réacteur, que la question de la séparation des actinides prend sa plus grande dimension, tant au regard des enjeux – qui sont considérables – qu'en raison de la richesse, la complexité et l'agressivité des milieux dans lesquels ces séparations doivent être menées.

L'étude de procédés et techniques séparatives pour les actinides, au service des stratégies de gestion du combustible nucléaire – et notamment le recyclage du plutonium et de l'uranium résiduel – a donc constitué un champ de recherches important depuis près d'un demi-siècle, débouchant sur des réalisations industrielles d'envergure (les usines de retraitement de La Hague en sont sans doute la forme la plus aboutie). Mais la décennie écoulée a vu des évolutions importantes ; les enjeux se sont déplacés, avec la préoccupation croissante d'extraire des déchets ultimes les éléments les plus nocifs à long terme : la loi de 1991* l'inscrit comme premier axe de recherche pour l'étude des voies de gestion des déchets radioactifs HAVL* [1]. Les concepts envisageables pour mener à bien les séparations visées se sont par ailleurs enrichis (notamment avec l'émergence de procédés dits « pyrochimiques », à côté des plus traditionnels procédés hydrométallurgiques), et les approches connaissent bien sûr elles-mêmes des évolutions, avec à la fois de nouvelles capacités de simulation permettant d'aborder des phénomènes plus complexes, et aussi les formidables progrès pour observer la matière à différentes échelles.

Cet article propose de dresser un panorama général du domaine, en présentant successivement les enjeux de la séparation des actinides, les moyens d'accomplir ces séparations, en insistant sur ce qui apparaît comme les principales avancées récentes de la recherche, et enfin en donnant quelques pistes pour le futur.

Pourquoi séparer et recycler les actinides ?

Le combustible nucléaire dit « usé » (CU) présente une extrême diversité à l'issue de son séjour en réacteur. La transformation de l'uranium initial, par des réactions de fission et de capture neutronique, conduit en effet à la formation de radionucléides très divers à de nombreux égards : diversité de nature des éléments chimiques présents (qui prennent place dans l'ensemble des colonnes du tableau de classification périodique, voir *figure 1*), de propriétés chimiques, physiques, radioactives…

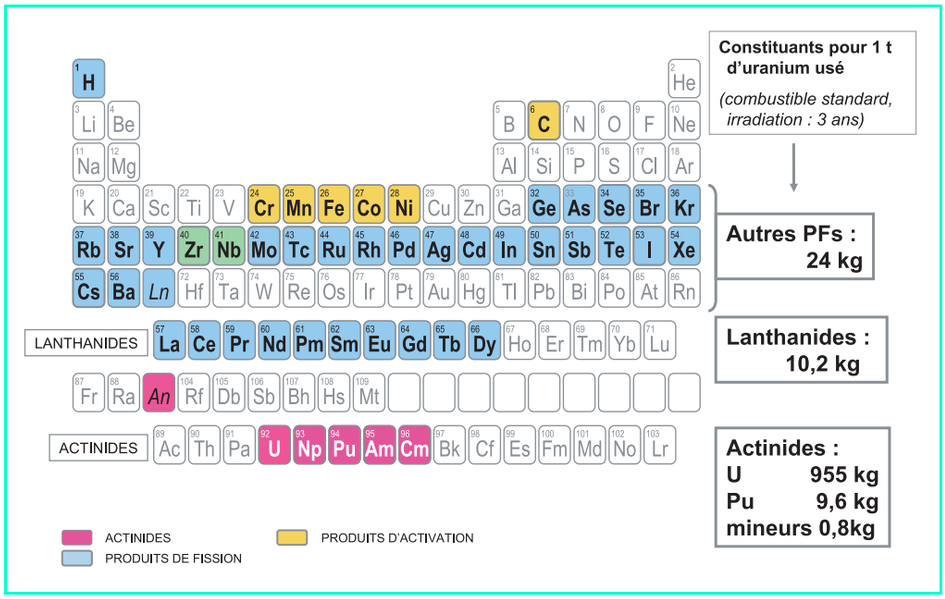


Figure 1 - Les principaux constituants du combustible nucléaire usé.

Les actinides y occupent une place remarquable : les actinides dits « majeurs », **uranium et plutonium**, les plus abondants (respectivement près de 95 % et 1 % dans le combustible oxyde standard) ; mais aussi les autres, dits « mineurs », **neptunium, américium, curium**, en quantités bien moindres (près de 1 ‰ du combustible standard), mais que le recyclage des premiers contribue à faire croître. Et l'intérêt d'une gestion différenciée des actinides trouve son sens tant dans le potentiel énergétique aisément valorisable de certains noyaux fissiles (^{239}Pu, ^{235}U) que dans leur contribution essentielle à la radiotoxicité* à long terme du CU.

Il est intéressant d'analyser l'intérêt d'une gestion séparée des actinides à l'aune des critères qui ressortent de la réflexion du « forum génération IV », regroupant les experts de divers pays (à l'initiative des États-Unis), pour essayer de dégager les concepts paraissant les plus attractifs pour les nouveaux systèmes nucléaires (réacteurs et leur cycle du combustible) qui pourraient être mis en œuvre au tournant de ce siècle. Il apparaît que certes les critères de sûreté et économiques sont essentiels et doivent guider la conception des réacteurs du futur, mais aussi que ce sont les options retenues pour le cycle du combustible qui permettront, le cas échéant, un développement durable de l'énergie nucléaire. En particulier, la stratégie de gestion des actinides apparaît déterminante, tant en regard de la valorisation des ressources naturelles que de la préservation de l'environnement, et vraisemblablement aussi en égard au risque de prolifération des armes nucléaires.

S'agissant de la pleine **valorisation des ressources**, c'est assurément un enjeu essentiel à moyen terme : les réserves d'uranium connues dans le monde s'élèvent aujourd'hui à environ 4 mégatonnes (Mt) et les ressources dites « spéculatives » sont estimées à près de 17 Mt. Cela peut procurer en cycle « ouvert » (sans recyclage des actinides) une durée avant épuisement évidemment dépendante de la demande énergétique et de la hauteur de la contribution de l'énergie nucléaire à la satisfaction de ces besoins, que des scénarios qualifiés de « médians » situent avant la fin de ce siècle ! [2] – l'énergie nucléaire satisfait aujourd'hui 7 % de la demande mondiale en énergie et la consommation d'uranium est d'environ 60 000 t/an.

Le recyclage de U et Pu apparaît donc la condition d'un nucléaire durable. Mais encore faut-il que les réacteurs permettent un recyclage récurrent en tirant tout le parti possible de ces matières. Cela semble être difficilement à terme le cas des réacteurs à eau actuels : le recyclage du Pu (à un degré moindre de U) peut certes permettre une économie de matières premières d'environ 15 % ; mais une évolution défavorable du « vecteur isotopique » à chaque recyclage (par accumulation d'isotopes pairs moins bien fissiles) limite, dans les réacteurs à eau actuels, la possibilité d'un « multirecyclage ». En fait, seuls des réacteurs « à neutrons rapides » sont à même de fissionner efficacement les divers isotopes en présence, et donc de valoriser pleinement le potentiel énergétique de l'uranium naturel. Par des recyclages successifs au sein de tels réacteurs, on pourrait accroître de près d'un facteur 50 l'énergie extraite d'une même quantité de minerai : les perspectives d'épuisement de matières premières seraient dans ce cas repoussées de plusieurs dizaines de siècles !

Autre exigence, celle d'une gestion sûre des déchets. Et pour cela, le recyclage des actinides peut réduire considérablement le terme source, le déchet ultime. Il faut en premier lieu réduire la quantité de déchets à gérer, donc le besoin de stockage, car les actinides majeurs représentent plus de 90 % du CU.

Mais cela peut permettre aussi de réduire de façon tout à fait significative la toxicité à long terme des déchets. En effet, si l'on analyse la contribution respective de chacun des composants du CU à sa radiotoxicité au cours du temps, on observe :

- que quelques dizaines d'années après son déchargement, c'est le Pu qui constitue, et de loin, le principal contributeur ;
- qu'après quelques siècles, la contribution des actinides mineurs devient largement prépondérante devant celle des produits de fission.

Ainsi, pour réduire la toxicité des déchets ultimes sur la période allant de quelques siècles à près de 10 000 ans, il convient en premier lieu d'en extraire le Pu, en second lieu les actinides mineurs.

Cette moindre toxicité résiduelle si l'on retire les actinides s'accompagne par ailleurs d'une réduction importante du dégagement de chaleur. Et cela présente une incidence favorable sur le stockage en couches géologiques profondes

des déchets ultimes, en réduisant de façon significative les températures de la roche « hôte » à échéance de quelques siècles, et en ouvrant ainsi la voie à des dispositifs de stockage plus denses. Il apparaît que si les produits de fission sont les principaux contributeurs à la puissance calorifique des CU durant les premières décennies qui suivent son déchargement, le Pu et l'Am deviennent, après près d'un siècle, les émetteurs prépondérants.

La question de la **résistance des diverses options de cycle vis-à-vis des risques de prolifération** est particulièrement complexe, et il est difficile de dégager sur ce point des conclusions simples. Si l'extraction des actinides peut apporter un détriment en isolant momentanément de la matière stratégique (certains isotopes du Pu sont particulièrement fissiles), leur recyclage ultérieur en réacteur les dénature (par l'évolution défavorable pour la fission du vecteur isotopique évoquée plus haut) ou les fait disparaître, ce qui est évidemment favorable. On voit aujourd'hui émerger le concept de « co-recyclage » des actinides, lesquels seraient extraits et recyclés ensemble : les matières stratégiques seraient plus diluées et la présence d'isotopes très radioactifs (tel que ^{244}Cm) constituerait une barrière intrinsèque qui renforcerait encore les difficultés d'accès à ces matières. Un attrait complémentaire d'une telle option de co-gestion est qu'elle devrait conduire à simplifier, donc à réduire des coûts du recyclage.

Il apparaît donc que la séparation et le recyclage (dans des réacteurs appropriés) des actinides peut présenter un intérêt au regard de divers critères. On peut même considérer qu'il s'agit de la seule option rationnelle de gestion des matières nucléaires pour le futur !

Et l'on peut résumer comme suit l'évolution des « cibles » de la recherche pour la séparation des actinides : **uranium et plutonium** dans les décennies passées, **actinides mineurs**, en complément aujourd'hui et **actinides en bloc**, peut-être demain pour la nouvelle génération de systèmes nucléaires.

Comment séparer les actinides des autres constituants du CU ?

La récupération des actinides dans les CU est essentiellement le fait de procédés d'extraction par solvant, après mise en solution aqueuse de l'ensemble de ses constituants. Depuis près d'un demi-siècle, le procédé PUREX* a été développé, mis en œuvre, amélioré, d'abord aux États-Unis, puis ailleurs dans le monde : les grandes usines récemment mises en service en France (La Hague), au Royaume-Uni (Sellafield), ou sur le point de l'être au Japon (Rokkashomura), sont basées sur ce même procédé, qui tire parti de la remarquable et sélective affinité du phosphate de tributyle (« TBP ») envers U et Pu (*figure 2*) [3].

Pourquoi un tel succès, aussi unanime et aussi durable ? Cela tient semble-t-il avant tout aux avantages inhérents aux procédés d'extraction par solvant : ce sont des procédés **puissants**, et ce sont aussi des procédés **propres** ! Les taux de récupération des matières sont de l'ordre de 99,9 % à La Hague, et les facteurs d'épuration vis-à-vis des produits de fission sont supérieurs à 10^8 ! Et cela est obtenu en générant une faible quantité de déchets technologiques, ce qui constitue évidemment un atout essentiel pour des procédés opérant sur des matières radioactives.

Forts de ces résultats, ce sont encore de tels procédés d'extraction qui font l'objet de la plupart des recherches en cours. Ces recherches visent essentiellement à préparer des réponses aux enjeux de demain : s'adapter à l'évolution des combustibles, diminuer le coût du traitement (en simplifiant les procédés, en adoptant des technologies plus compactes…), et aussi, on l'a vu, compléter le travail de séparation en s'attachant à récupérer aussi les actinides mineurs : Np, Am et Cm.

Celle du Np est la plus aisée : les propriétés chimiques de cet élément s'apparentent, dans une assez large mesure, à celles de U et Pu et le TBP présente aussi une affinité notable envers certaines espèces du Np. Des adaptations opératoires du procédé PUREX sont donc de nature à permettre sa récupération.

La récupération de l'Am et du Cm en aval du procédé PUREX est beaucoup plus délicate et a focalisé d'importants efforts de recherche depuis plus d'une décennie ! On cherche à extraire les ions Am^{3+} et Cm^{3+} de solutions très acides et très radioactives,. Le procédé PUREX n'offre aucune potentialité pour cela (en raison de la très faible affinité du TBP envers ces ions) et il convient de concevoir de nouvelles architectures moléculaires, à la fois sélectives et résistantes (aux agressions hydrolytiques et radiolytiques du milieu dans lequel on doit opérer). La question de la sélectivité est d'autant plus délicate qu'une très large proportion des produits de fission présents en solution (et dont il convient de séparer Am et Cm) sont des lanthanides : il y a en fait près de 50 fois plus d'ions lanthanide que d'ions actinide en solution, et leurs propriétés chimiques très semblables compliquent considérablement la mise au point d'extractants sélectifs. La mise en œuvre d'extractants à atome donneur « dur » [4], tel que l'oxygène dans les groupements carboxyliques, bien adaptés à la complexation d'ions « durs » tels que Am^{3+} et Cm^{3+} par des liaisons de type « ionique », permet certes leur extraction mais accompagnée de celle des ions lanthanide.

On peut penser tirer parti du caractère un peu moins « dur » des ions Am^{3+} et Cm^{3+} par comparaison aux ions Ln^{3+} (l'extension spatiale des 4f est moindre que celle des 5f, d'où une tendance légèrement plus forte à la covalence chez ces derniers). Cela conduit à rechercher des extractants à

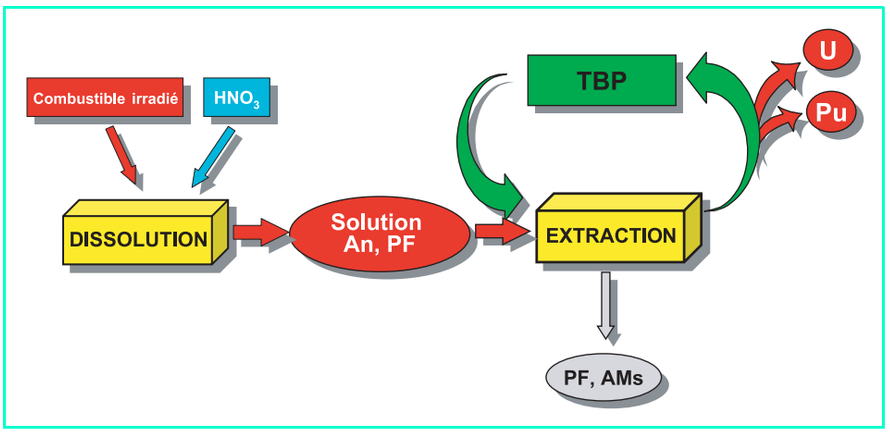


Figure 2 - Le principe du procédé PUREX.

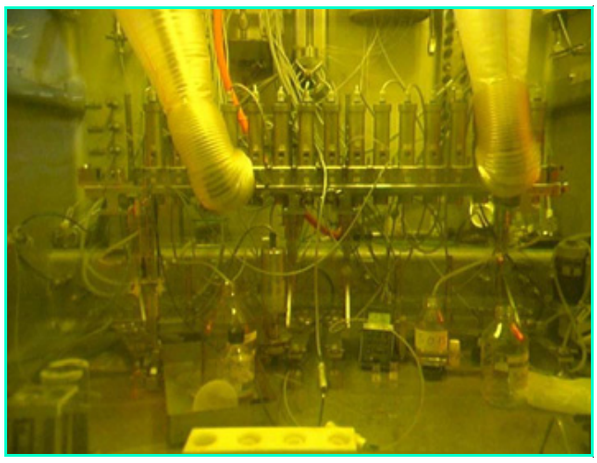


Figure 3 - Expérience de la séparation poussée sur échantillons réels de combustible usé dans les laboratoires d'Atalante, mettant en œuvre une batterie d'extracteurs centrifuges de laboratoire.

atome donneur mou, tels que l'azote (dans les motifs pyridinyls par exemple) ou le soufre. On peut obtenir des sélectivités intéressantes entre An^{3+} et Ln^{3+}, mais on se heurte dans ce cas à un problème de sélectivité vis-à-vis des éléments de transition et surtout vis-à-vis du proton, très abondant dans ces solutions très acides. Aussi, la plupart des équipes engagées dans ces recherches optent-elles aujourd'hui pour une stratégie en deux étapes : une première mettant en œuvre des extractants donneurs « durs » de co-extraction des actinides et lanthanides, lesquels sont ainsi séparés du reste des produits de fission ; et ensuite, une seconde étape où l'on met en œuvre des donneurs « mous » dans des conditions opératoires ajustées.

Ces dernières années ont vu la concrétisation d'efforts de recherche engagés de longue date au CEA et avec le concours de nombreuses autres équipes (notamment sous l'égide de la Commission européenne) [5] autour des molécules extractantes de la famille des **diamides**. Ces extractants bidendates présentent une forte affinité pour les actinides – et lanthanides – trivalents. Si les liaisons entre métal et ligand sont de nature ionique, l'extractant et le solvate extrait sont neutres (co-extraction de contre-ions nitrate).

Au terme d'un effort d'optimisation du motif moléculaire au regard des divers critères à considérer (affinité, sélectivité, mais aussi solubilité dans les diluants aliphatiques et stabilité chimique), la molécule de diméthyl-dioctyl-hexylethoxy-malonamide (« DMDOHEMA ») a été sélectionnée parmi près d'une centaine de diamides synthétisés et expérimentés. Il s'est agi ensuite de concevoir ce que pourrait être un procédé de séparation envisageable à l'échelle industrielle, qui a été mis à l'épreuve à l'échelle de laboratoire mais sur des échantillons réels de CU. Ces essais, menés dans l'installation Atalante à Marcoule (*figure 3*), mais aussi à l'Institut des Transuraniens de Karksruhe, ont permis de conclure à la viabilité du concept (*figure 4*) : on peut extraire à mieux que 99 % américium et curium – avec les lanthanides – à l'aide d'une molécule qui s'avère par ailleurs endurante et régénérable. Une étape importante devrait être franchie en 2005 avec une expérimentation dite démonstrative qui sera menée dans Atalante sur près de 10 kg de CU, en mettant en œuvre des technologies représentatives de celles utilisées à l'échelle industrielle, et intégrant l'ensemble des opérations élémentaires à considérer.

L'étape suivante, celle de **la séparation entre ions actinide et lanthanide**, fait encore aujourd'hui l'objet d'une recherche beaucoup plus foisonnante. Des options très diverses sont à l'étude en Europe, au Japon, aux États-Unis : échangeurs cationiques ou extractants neutres, composés azotés ou soufrés, seuls ou en association synergique… Ici la difficulté ne tient pas tant à l'obtention d'une très grande sélectivité entre ions actinide et lanthanide (cela est effectivement accessible avec les divers donneurs « mous »), mais plutôt à l'obtention d'une affinité suffisante pour obtenir des rendements d'extraction convenables à partir de solutions acides. Des performances exceptionnelles ont été obtenues par des équipes en Chine ou en Europe, respectivement avec un échangeur cationique soufré (CYANEX) ou avec la bis-triazinyl-pyridine (BTP) ; mais ces molécules se sont ensuite révélé présenter des détriments qui apparaissent aujourd'hui rédhibitoires vis-à-vis des critères respectivement de solubilité des complexes formés et de stabilité. Cela illustre bien la dimension multicritères de l'optimisation : le plus fort, le plus sélectif des extractants n'est souvent pas le meilleur ! Et s'agissant des recherches menées en France dans le cadre de la loi de 1991, c'est dans cet esprit que sont aujourd'hui analysées les diverses options encore ouvertes pour mener à bien cette difficile étape de séparation entre ions actinide et lanthanide (*figure 4*).

Une dernière étape dans ce processus de récupération des actinides mineurs pourrait concerner la séparation entre Am et Cm. Inutile dans le cas d'un co-recyclage de ces éléments, elle pourrait s'avérer nécessaire si l'on envisageait des modes de gestion différenciés de ces éléments. Mais elle ne présente pas de difficulté particulière : on peut mettre à profit les différences (même faibles) dans les affinités respectives de Am^{3+} et Cm^{3+} envers un extractant tel qu'un diamide pour mener à bien, le cas échéant, une telle séparation.

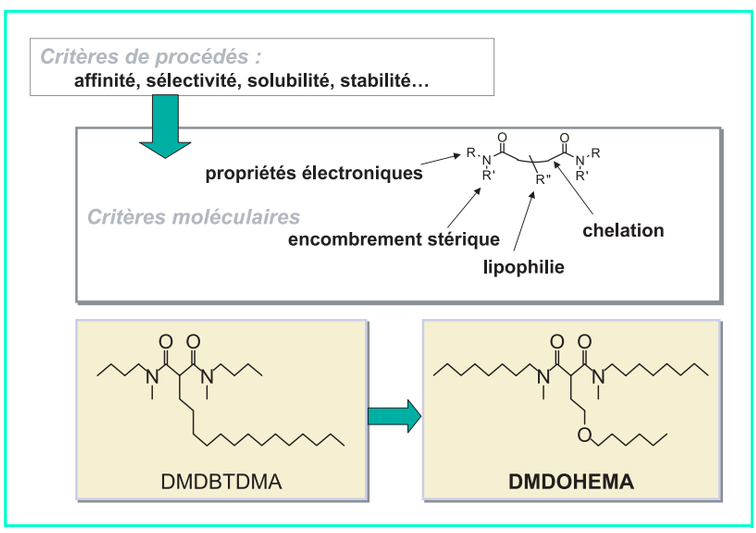


Figure 4 - Optimisation de l'extractant pour le procédé DIAMEX.

La recherche a donc été particulièrement soutenue, foisonnante et productive ces dernières années dans le domaine de l'extraction sélective des actinides mineurs [6], et l'on peut penser que l'on disposera sous peu de concepts viables pour, le cas échéant, récupérer dans les CU les actinides mineurs en complétant les installations actuelles mettant en œuvre le procédé PUREX.

Quels sont les axes de recherche que l'on peut entrevoir au-delà dans le domaine de la chimie séparative des actinides ?

En premier lieu, il s'agit d'améliorer, de consolider les très importants acquis – les procédés hydrométallurgiques développés jusqu'ici ont fait preuve de leurs remarquables capacités à répondre efficacement aux enjeux de séparation –, de s'adapter à l'évolution des stratégies. Mais des marges de progrès existent ; on peut envisager en particulier si l'objectif d'une séparation « en bloc » des actinides se voit affirmé, de chercher à « contracter » l'ensemble des opérations d'extraction successives, et de rechercher des systèmes extractants aptes à gérer conjointement actinides majeurs et mineurs. De telles recherches ont d'ores et déjà été entreprises au CEA pour le développement de concepts de cycle qui pourraient être adossés à un parc de réacteurs à neutrons rapides.

Il paraît tout aussi important de progresser dans la maîtrise des phénomènes élémentaires qui sont à la base des développements. On sait aujourd'hui concevoir des procédés efficaces, mais il y a aussi encore beaucoup de zones d'ombres dans l'explication de ce qui est observé… L'extraction par solvant met en jeu une succession de processus divers, depuis les interactions électroniques entre l'ion métallique et le ligand – la clé de la sélectivité – jusqu'aux phénomènes de solvatation et d'organisation des édifices dans les solvants. Et il est apparu en diverses occasions, lors des travaux menés ces dernières années, que d'importantes lacunes jalonnaient notre maîtrise de ces phénomènes fondamentaux. C'est par exemple le déficit d'explication à propos des spectaculaires performances évoquées plus haut de la BTP pour la séparation entre actinides et lanthanides : ses performances sont incomparablement supérieures à celles d'autres polyazines de structure comparable, sans que cela puisse être correctement expliqué (facteurs de séparation très élevés, même en présence de concentrations importantes de protons, et sans recours à une association synergique). Il y a là assurément un enjeu primordial de connaissance, car on touche au cœur des questions de séparation !

Un autre exemple intéressant est celui de récentes observations effectuées par une équipe du CEA, par diffusion de neutrons aux petits angles sur des solutions organiques de diamides après extraction de cations métalliques. Ils ont mis en évidence des agrégats sous forme de « cœurs polaires » (les ions et les molécules d'eau) entourés de molécules de diamide, dans des proportions très éloignées de ce que l'on pourrait appeler « l'image stœchiométrique » (*figure 5*) : les interactions supramoléculaires sont aussi un vaste champ pour des investigations complémentaires, avec là encore des enjeux importants (comme dans l'exemple choisi, la maîtrise des phénomènes de solubilité). D'une façon générale, maîtriser, modéliser les différents aspects de l'extraction des actinides reste un défi scientifique de première importance.

Si les procédés hydrométallurgiques évoqués jusqu'ici constituent, pour les raisons évoquées précédemment, la principale voie de recherche pour la récupération des actinides dans les combustibles nucléaires, d'autres moyens sont envisageables. On peut par exemple imaginer que s'il s'agit de séparer en bloc l'ensemble des actinides de celui des produits de fission, des procédés « physiques », basés sur les différences importantes de leurs masses atomiques respectives, pourraient être imaginés : mais peu a été jusqu'ici entrepris dans ce domaine, et force reste aux procédés chimiques, « puissants », « propres », et aussi aisément adaptables…

La principale alternative aux procédés « en voie aqueuse », ce sont aujourd'hui les concepts dits « pyrochimiques ». Ce terme recouvre en fait diverses options : après mise en solution du combustible dans un bain de sels fondus à haute température (500 à 800 °C), on récupère les actinides d'intérêt par électrodéposition sélective, par extraction par des métaux fondus, par précipitation… On prête d'importants avantages de principe à de tels concepts, comme une plus grande capacité à solubiliser certains composés, leur moindre sensibilité aux agressions radiolytiques, une relative compacité (peu d'étapes de transformation successives). Des développements jusqu'à l'échelle de plusieurs kg (en Russie) ou de la tonne (aux États-Unis) ont été menés, et les recherches dans ce domaine connaissent aujourd'hui un essor renouvelé dans de nombreux pays. De nombreux obstacles et incertitudes restent toutefois à lever, tant au plan du procédé que de sa mise en œuvre qui requiert des développements technologiques importants. Et l'une des questions qui focalise de nombreux efforts de recherche aujourd'hui est l'étude des possibilités de récupération des actinides mineurs par de tels procédés. Des avancées importantes semblent avoir été récemment obtenues tant au CEA qu'à l'Institut des Transuraniens de Karlsruhe en utilisant l'aluminium, tant comme matériau de cathode pour l'électrodéposition de l'américium que comme métal pour son extraction d'un bain de fluorures fondus : les rendements de récupération sont élevés et les facteurs d'épuration vis-à-vis des lanthanides supérieurs à 10^3 ! Il s'agit là de résultats encourageants, mais il reste aujourd'hui encore

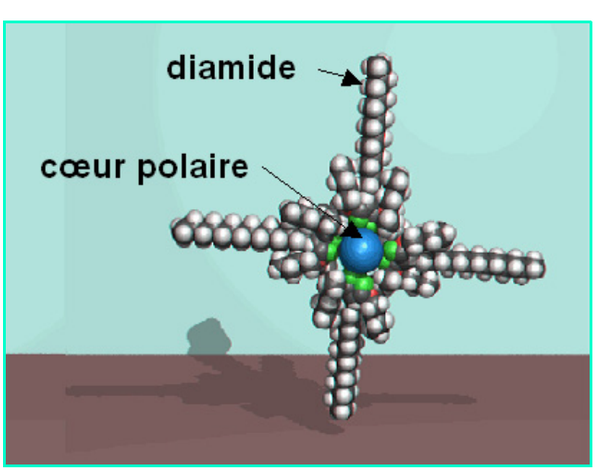


Figure 5 - Restitution d'une image d'organisation en solution d'un complexe DMDOHEMA/M^{3+} (CEA Saclay DRECAM/SCM).

beaucoup à faire pour espérer amener à maturité industrielle de tels procédés !

Outre ces procédés pyrochimiques, on s'intéresse aussi, mais de façon plus marginale, à des concepts utilisant des milieux « non usuels » tels que les liquides ioniques à basse température ou les fluides supercritiques : ils présentent à certains égards des potentialités intéressantes qui, sans remettre en cause les bases des concepts de séparation, pourraient apporter des améliorations significatives de leur mise en œuvre.

Conclusion

Au terme de ce tour d'horizon, il apparaît à l'évidence que la chimie séparative des actinides, portée par des enjeux industriels et sociétaux de premier ordre, est un champ de recherche qui présente aujourd'hui une grande vitalité. Des avancées importantes ont été obtenues ces dernières années, notamment en France dans le cadre de la loi de 1991. De nouveaux défis apparaissent aujourd'hui, et tant l'expérience récente que l'ampleur de ce qui est encore à explorer pointent un facteur-clé pour la réussite : celui de l'ouverture et d'une coopération aussi large que possible au sein de la communauté scientifique concernée. De nombreuses initiatives sont aujourd'hui prises en ce sens, depuis le renforcement des groupements de recherche en France (le GdR PARIS, voir *encadré* p. 11, a apporté une contribution essentielle aux travaux menés dans le cadre de la loi précitée), la constitution de « réseaux d'excellence » (tels que par exemple le réseau ACTINET réunissant 27 laboratoires européens), le lancement par l'Union européenne de projets intégrés (tels Europart pour l'étude de nouveaux procédés de séparation des actinides), ou l'initiative Génération IV qui devrait permettre d'organiser au plan international la très vaste recherche pour les systèmes nucléaires du futur, en suivant très largement les options explorées dans une approche globalisant les réacteurs, le combustible et son cycle. Car c'est une autre évidence : ce sont les réacteurs qui donnent leur sens aux procédés de recyclage…

Références

[1] Boullis B., Les déchets nucléaires. Un dossier scientifique, R. Turlay (ed.), EDP Sciences, **1997**, p. 3-24.
[2] *A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems*, GIF 002, US Department of Energy, déc. **2002**.
[3] McKay H.A.C. *et al.*, The PUREX Process, *Science and Technology of Tributyl Phosphate*, W.W. Schulz, L.K. Burger, J.D. Navratil (eds), CRC Press, **1990**.
[4] Pearson R.G., *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
[5] Madic C., Hudson M.J., Liljenzin J.O., Glatz J.P., Nannicini R., Facchini A., Kolarik Z., Odoj R., New partitioning techniques for minor actinides, EUR 19149 EN, **2000**.
[6] Madic C. *et al.*, *C.R. Physique 3*, **2002**, p. 797.

B. Boullis

M. Lecomte

Bernard Boullis est chef du département radiochimie et procédés et **Michaël Lecomte** est chef du service de chimie des procédés de séparation au CEA*.

* CEA VALRHO, Département Radiochimie et Procédés, 30207 Bagnols-sur-Cèze.
Courriel : boullis@atil.cea.fr

Cinétiques d'extraction liquide-liquide

Jean-Pierre Simonin

Résumé La mise en œuvre des procédés de séparation des radionucléides présents dans les déchets nucléaires nécessite une connaissance des cinétiques d'extraction liquide-liquide mises en jeu. Cet article un passage en revue des conclusions et questions liées à ce sujet.

Mots-clés **Cinétique, extraction, liquide-liquide, nucléaire, hydrométallurgie.**

Abstract **Liquid-liquid extraction kinetics**
The implementation of separation methods developed for the reprocessing of nuclear wastes requires a knowledge of liquid/liquid extraction kinetics. A review of the conclusions and issues related to this topic is presented in the present paper.

Keywords **Kinetics, extraction, liquid/liquid, nuclear, hydrometallurgy.**

La question de savoir à quelle vitesse une espèce traverse une interface entre deux liquides non miscibles s'est posée lors d'études en pharmacie et en hydrométallurgie.

Dans le premier cas, il s'agissait d'étudier la cinétique de passage d'une molécule modèle ou d'un principe actif, tel que le nicotinate de méthyle ou l'acide salicylique, à l'interface entre une phase aqueuse et une phase organique pure (hydrocarbure, ester) [1-2]. Ce genre de solvant était pris comme modèle pour mimer diverses membranes lipidiques, comme celles présentes dans les tissus humains. Ce type de système correspond au cas n° 1 illustré sur la *figure 1*. En hydrométallurgie, on s'est beaucoup intéressé à l'extraction (cas n° 2 de la *figure 1*) de cations métalliques tels que le nickel, le zinc ou le cobalt, en vue de leur séparation [3].

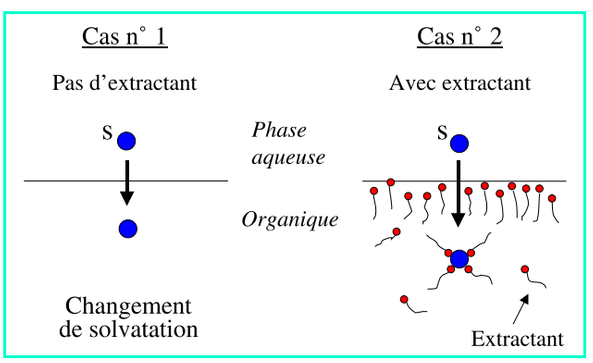


Figure 1 - Les deux types de systèmes de transfert.

Sur le plan fondamental, le but des études de cinétique était d'estimer la part de la cinétique de passage de l'interface proprement dite dans la cinétique du processus global, qui comprend aussi une contribution provenant du transport (de type diffusionnel) dans chacune des phases. En pharmacie, cette information est utile en pharmacocinétique pour la modélisation de l'administration de médicaments ; en hydrométallurgie, la connaissance des paramètres cinétiques permet d'estimer le temps nécessaire pour atteindre (ou s'approcher de) l'équilibre de partage d'un soluté entre les phases dans un procédé industriel, ou de mieux modéliser le fonctionnement d'un extracteur.

Actuellement, en France, c'est principalement dans le domaine de la séparation des radionucléides* présents dans les déchets nucléaires que l'étude de cinétiques d'extraction liquide-liquide trouve son champ d'application, en particulier dans le cadre des recherches de l'axe 1 de la loi de 1991* [4-5] et du GdR PARIS (voir *encadré* p. 11). Les innovations dans ce secteur conduisent, par exemple, à la mise au point de nouveaux extractants et types d'extracteurs (tels que les extracteurs centrifuges et colonnes à écoulement de type Couette-Taylor). Parmi ces derniers, les extracteurs centrifuges sont caractérisés par des temps de contact entre phases particulièrement courts, typiquement quelques dizaines de secondes, qui donnent toute leur importance aux facteurs cinétiques. Ces nouveaux dispositifs sont les extracteurs de demain pour les procédés industriels comme DIAMEX, SANEX... Notons en passant que dans une perspective de moyen/long terme, la méthode pyrochimique [6] (en milieu sel fondu) est à l'étude comme voie alternative à l'extraction par solvant.

Dans cet article, nous nous proposons de faire un rapide tour d'horizon des connaissances actuelles sur les cinétiques d'extraction liquide-liquide. Mais avant cela, commençons par quelques considérations sur la structure des interfaces liquides.

Structure des interfaces liquides

La structure des interfaces liquide-air et liquide-liquide a été étudiée de deux façons :

• Expérimentalement, à l'aide de deux techniques optiques capables de sonder l'interface au niveau microscopique : la « sum frequency generation » (SFG) et la « second harmonic generation » (SHG) [7], dans lesquelles un signal de fréquence différente du signal (laser) incident est généré par un effet non linéaire, créé uniquement par les espèces privées

de leur libre rotation sur elles-mêmes au voisinage de l'interface. Ce genre d'étude, en plein essor, a donné des informations remarquables, par exemple sur l'orientation de molécules adsorbées à une interface eau-huile ou le taux de dissociation d'un acide, le *p*-nitrophénol, à une interface eau-air [7]. Dans ce dernier cas, il a été trouvé que la forme neutre de l'acide est privilégiée à l'interface par rapport à l'intérieur de la solution.

• Numériquement, par des méthodes de simulation sur ordinateur [7]. Sans entrer dans le détail, un résultat important qui semble émerger des travaux récents est que le type de structure trouvé semble très sensible au modèle choisi pour représenter les espèces chimiques. Ainsi, les résultats récents de Jungwirth et Tobias [8] ont montré que la prise en compte de la polarisabilité des anions remet en cause le vieux principe selon lequel les ions sont absents de l'interface (principe motivé par l'augmentation de la tension interfaciale provoquée par un ajout de sel, et justifié selon Onsager par un effet électrostatique de charge image [7]). A l'opposé, ils ont trouvé que les anions Br^- et I^-, plus polarisables que F^- et Cl^-, tendent à venir peupler l'interface eau-air, tels des surfactifs, le cation restant pour sa part éloigné de l'interface. La *figure 2* illustre cet effet, qui pourrait expliquer certains phénomènes observés en chimie de l'atmosphère. Cette étude suggère que les méthodes numériques appliquées aux interfaces liquides requièrent des modèles très complets et précis pour que leurs résultats reproduisent raisonnablement la réalité.

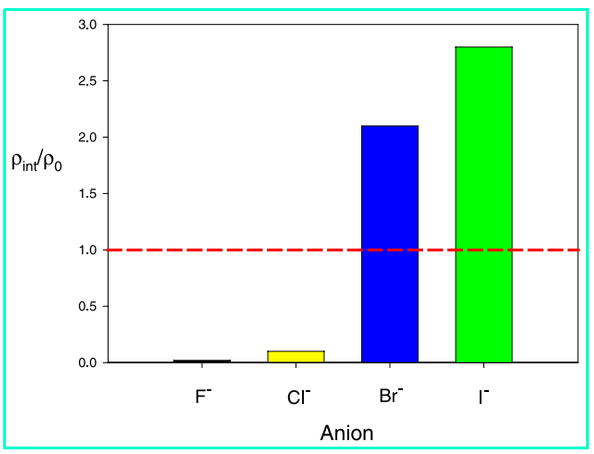


Figure 2 - Résultat récent de Jungwirth et Tobias [8] pour la densité locale d'anion à l'interface eau/air, ρ_{int}, rapportée à leur densité moyenne dans la solution, ρ_0.
Les anions bromure et iodure se comportent comme des surfactifs (leur densité est plus élevée à l'interface que dans le volume de la solution), tandis que les fluorure et chlorure sont exclus de cette zone.

Cinétiques de transfert à des interfaces liquide-liquide

Les recherches expérimentales passent par l'emploi de techniques opérant au niveau macroscopique (pas encore de possibilité au niveau microscopique).

Techniques d'étude

Les cellules de transfert qui ont été employées et décrites dans la littérature sont essentiellement de deux types :

1. Celles dans lesquelles on a cherché à éliminer la contribution diffusionnelle au processus global par une agitation des

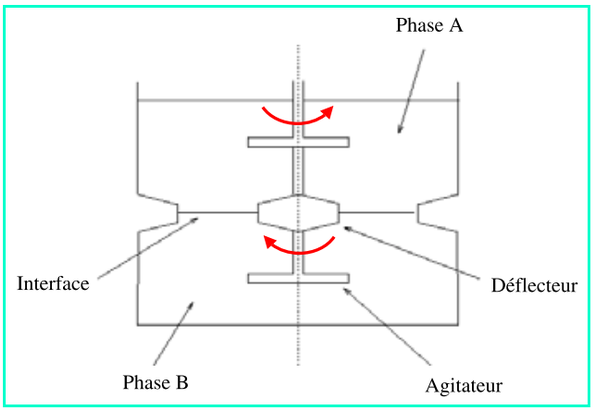


Figure 3 - Schéma de la cellule de Lewis (1954).
Les deux phases sont agitées séparément et en sens inverse à l'aide de barreaux.

phases, la plus connue étant la cellule de Lewis (1954), décrite *figure 3*, historiquement la première cellule dédiée à ce problème. Le principe général d'étude de cinétiques dans ce cas est décrit par la *figure 4*.

2. Celles dans lesquelles on cherche au contraire à contrôler la contribution diffusionnelle en imposant une hydrodynamique bien définie, comme dans la cellule d'Albery [1] ou la cellule à membrane tournante (RMC pour « rotating membrane cell ») [9] que j'ai développée sur la base d'une autre cellule comprenant un gel [10]. Un schéma de la RMC est donné *figure 5*. Ici, une membrane est employée pour supporter une des phases et créer une hydrodynamique de type disque tournant dont les caractéristiques ont été établies par Levich [9-10]. Le grand intérêt de ce type de cellule est que l'on peut déterminer la valeur théorique du taux d'extraction limite pour une cinétique très rapide (la limite diffusionnelle), à partir d'une mesure des paramètres de transport dans chaque phase et du coefficient de partage du soluté.

Il a été établi et reconnu [3] que la cellule de Lewis (du type 1) est impropre à l'étude des cinétiques (sauf pour des cinétiques très lentes) car l'agitation insuffisante des phases est incapable d'éliminer les couches de diffusion au voisinage de l'interface : une contribution diffusionnelle

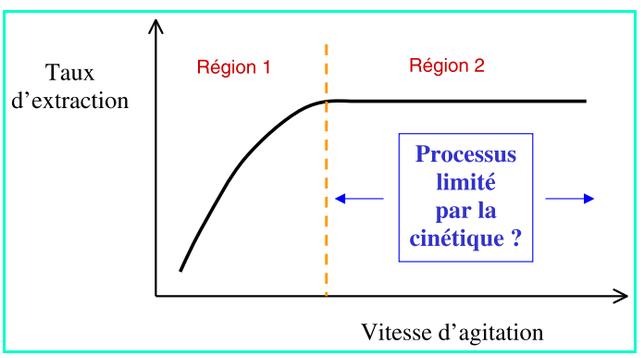


Figure 4 - Schéma du principe utilisé dans les études de cinétiques employant des techniques du type 1.
Lorsque le taux d'extraction atteint un plateau en fonction de la vitesse d'agitation, on suppose que le processus est limité par la cinétique d'extraction à l'interface. L'élimination supposée de la contribution diffusionnelle peut en fait provenir simplement d'une saturation de l'agitation effective lorsque la vitesse d'agitation est augmentée (effet de glissement du fluide sur les pales de l'hélice ou du barreau).

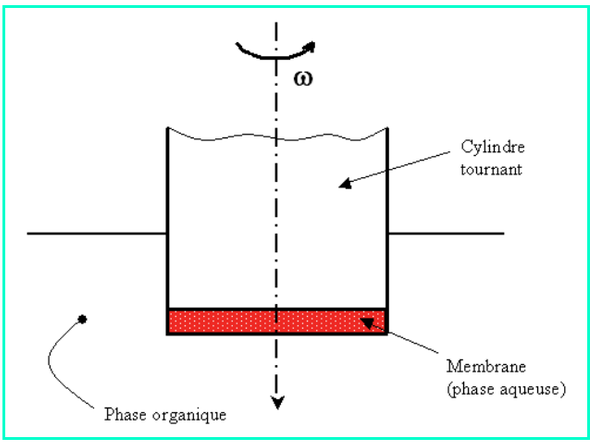


Figure 5 - Schéma de la cellule RMC.
Le soluté à extraire, en phase aqueuse, est placé initialement dans la membrane hydrophile (diamètre env. 8 mm, épaisseur 120 µm), collée sur un cylindre en plexiglas. La cellule est mise en rotation dans la phase organique extractante et retirée au bout d'un certain temps. La quantité extraite est typiquement mesurée en employant le soluté sous forme radiomarquée.

importante et d'ampleur inconnue ne peut être évitée. Par contre, des améliorations techniques importantes ont été apportées plus tard par Nitsch [11] qui proposa la cellule représentée dans la *figure 6*. Toutefois, même si ces aménagements ont constitué un progrès appréciable et si elle fut calibrée sur des systèmes connus pour être rapides, cette cellule opère selon le principe empirique décrit *figure 4*.

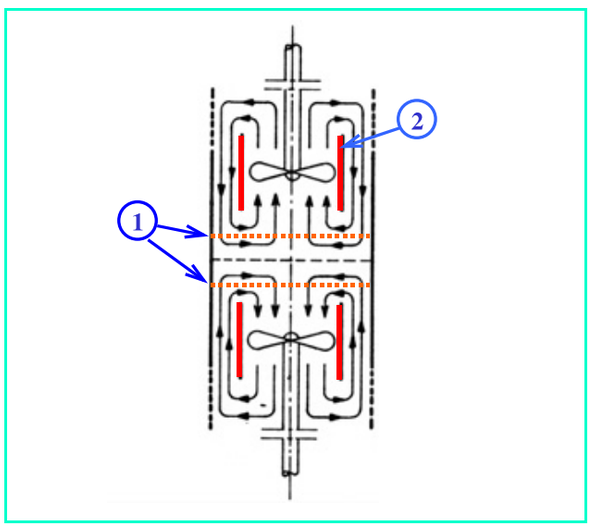


Figure 6 - Schéma de la cellule de Nitsch.
Les deux phases sont efficacement agitées par des hélices, l'interface étant stabilisée par la présence de deux grilles (**1**). Des tubes cylindriques (**2**) favorisent une circulation régulière des fluides.

De leur côté, les techniques du type 2 font intervenir une membrane dont l'effet sur le processus d'extraction doit être le plus neutre possible. Pour la RMC, j'ai choisi une membrane de type polyvinylidène fluoré (PVDF) hydrophilisé, possédant une porosité de 70 % et une taille moyenne de pores de l'ordre de 0,5 µm (voir *figure 7*). Le tableau de compatibilité chimique fourni par le fabricant, Millipore,

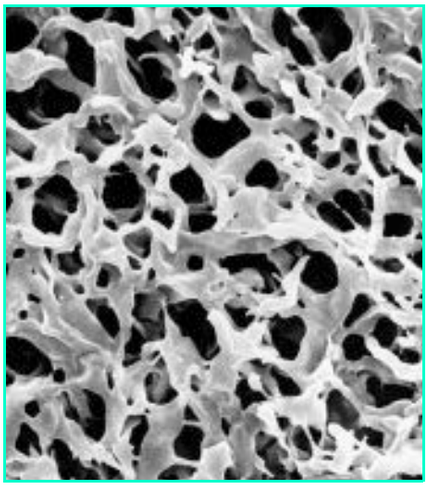


Figure 7 - Vue agrandie de la structure de la membrane utilisée pour la RMC (membrane Millipore, de type Durapore hydrophilisée).

atteste d'un large spectre d'emploi. D'autre part, la membrane retenue présente un très faible pouvoir d'adsorption, ce que nous avons vérifié expérimentalement. Par contre, la nature du groupement hydrophile est encore protégée par le brevet d'invention de la membrane. Le choix de la membrane est bien sûr un point crucial.

L'introduction de la méthode d'Albery [1] a constitué un progrès décisif en permettant l'acquisition de données cinétiques de qualité inégalée auparavant. Ainsi, la découverte d'une plus grande structuration d'une interface eau-hydrocarbure (C_nH_{2n+2}) pour *n* pair que pour *n* impair [2] (voir *figure 8*) a également été observée 12 ans plus tard dans une étude utilisant la SHG [12] !

Mise à part la cellule de Lewis qui doit être résolument écartée, on peut conclure que chaque technique a ses sources potentielles d'artefacts qui font que, pour un système donné, il est préférable d'employer plusieurs techniques plutôt qu'une seule si l'on souhaite acquérir des données cinétiques destinées à la modélisation d'un procédé à l'échelle industrielle.

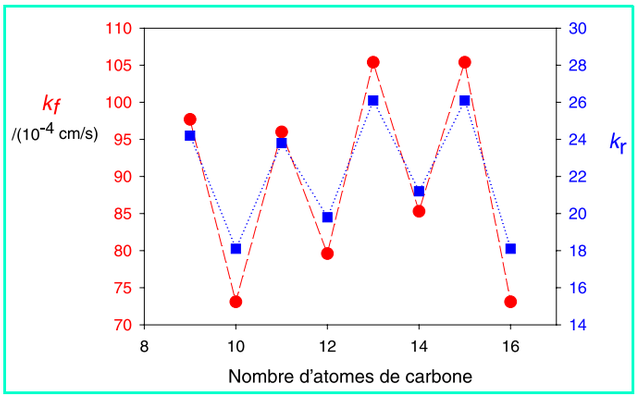


Figure 8 - Cinétique d'extraction mesurée pour le transfert d'acide salicylique à des interfaces eau/alcane [2], selon le nombre d'atomes de carbone de celui-ci, *n*.
En rouge, échelle de gauche : paramètre cinétique pour le passage eau → alcane, k_f. En bleu, échelle de droite : paramètre cinétique pour le passage alcane → eau, k_r. Les vitesses les plus grandes sont observées pour *n* impair. Cet effet semble inexpliqué.

Quelques principes et résultats marquants

Un examen des travaux publiés dans le domaine amène à la conclusion que, du fait des difficultés inhérentes à ce sujet de recherche, nombre de conclusions restent incertaines. En ce qui concerne le cas de l'extraction d'un soluté (cas n° 2 de la *figure 1*), l'image simple souvent répandue dans le domaine est la suivante : (i) la réaction de complexation se produit strictement à l'interface entre les phases, l'extractant n'étant présent que dans la phase organique ; (ii) le complexe extrait y est présent sous forme d'entité moléculaire isolée ; (iii) les équations cinétiques peuvent s'écrire comme pour une réaction homogène en solution, en faisant intervenir des ordres partiels de réaction pour les réactifs, une fois qu'un mécanisme a été proposé. Cette image simple semble devoir être révisée pour les raisons suivantes :

- S'il est vrai que les extractants industriels « modernes » sont très peu solubles dans les phases aqueuses, leur solubilité n'est cependant pas nulle. Selon une hypothèse émise par Hanson en 1974, la conséquence en est que l'extractant pourrait être susceptible de réagir avec le soluté en phase aqueuse, dans une zone de dimension de l'ordre du micromètre près de l'interface [7]. Même si cette zone est très fine, ce mécanisme ne se ramène pas à celui d'une réaction vraiment interfaciale. C'est par exemple potentiellement le cas pour l'extractant TBP (phosphate de tri-butyle) et le HDEHP (acide di-éthyl-hexyle phosphorique, aussi dénoté D2EHPA), utilisés dans le retraitement nucléaire. A l'appui de cette thèse, il a été observé que les vitesses d'extraction peuvent être corrélées avec les flux d'extractant vers la phase aqueuse [13].
- Il a été démontré récemment par une équipe du CEA que la structure de la phase organique est beaucoup plus complexe qu'attendue, avec la présence de micelles d'extractant contenant des composés de la phase aqueuse (eau et solutés) et interagissant d'autant plus fortement que la quantité de soluté extrait est élevée [14].
- La spécificité d'une réaction de complexation à une interface n'a pas été prise en compte. Les équations cinétiques ont été calquées sur le cas homogène, ce qui est discutable sur le plan fondamental [9].

Nos recherches sur les cinétiques d'extraction du cobalt (II) et du zinc (II) par le HDEHP, et de l'europium (III) par le diamide DMDBTDMA (diméthyl-dibutyl-tétradécyl-malonamide) dans le cadre du GdR PARIS, m'ont amené à la conclusion que, dans ces deux cas, le mécanisme d'extraction ne suit pas l'image simple évoquée plus haut. Une réaction en phase aqueuse, selon le mécanisme décrit précédemment, peut partiellement expliquer certains aspects inattendus des résultats que nous avons obtenus. Toutefois, il m'apparaît de plus en plus probable que le phénomène de structuration de la phase organique pourrait lui aussi avoir des effets originaux.

Plus spécifiquement, nous avons trouvé dans le cas de la cinétique d'extraction de l'europium (III) que le transfert est rapide, apparemment limité par les processus de type diffusionnel. Par là, nous aboutissons à une conclusion similaire à celle d'une équipe allemande, mais sommes en désaccord avec celle d'une équipe du CEA. Par contre, nous trouvons un transfert plus rapide que prévu par un mécanisme purement interfacial. La solubilité non nulle du DMDBTDMA dans la phase aqueuse (supérieure à 0,1 mM) peut justifier la contribution d'une réaction en phase aqueuse. Néanmoins, il conviendra d'explorer à l'avenir un effet possible de la nature et de la dynamique de la micellisation de l'espèce extraite, en particulier dans la zone interfaciale du côté organique.

Conclusion

Des travaux complémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes d'extraction et leurs répercussions sur les vitesses de transfert. Ces informations seront utiles pour la modélisation (« codes » de calcul) et la définition des extracteurs qui seront utilisés pour la séparation des radionucléides des effluents nucléaires. Au-delà, nous verrons peut-être apparaître à court/moyen terme de nouveaux procédés de séparation utilisant des différences de comportement cinétique entre éléments.

Références

[1] Albery W.J., Burke J.F., Leffler E.B., Hadgraft J.J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1976**, *72*, p. 1618.
[2] Guy R.H., Aquino T.R., Honda D.H., *J. Phys. Chem.*, **1982**, *86*, p. 280.
[3] *Principles and Practices of Solvent Extraction*, J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin (eds), Dekker, New York, **1992**.
[4] Doubre P., http://sfp.in2p3.fr/Debat/debat_energie/E2PHY/Doubre-tot.pdf
[5] Bernard P., Boidron M., Boullis B., Thomas J.B., *Contrôle*, **2000**, *134*. http://www.asn.gouv.fr/publications/dossiers/c134/04.asp
[6] Lecomte M., Lacquement J., *Clefs CEA*, **2002**, *46*, p. 17, disponible sur le site : http://www.cea.fr/fr/Publications/Clefs46/clefs46fr/clefs46_17.html
[7] Durand-Vidal S., Simonin J.-P., Turq P., *Electrolytes at Interfaces*, Kluwer, Dordrecht, **2000**.
[8] Jungwirth P., Tobias D.J., *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, p. 6361.
[9] Simonin J.-P., Hendrawan H., *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, p. 7163.
[10] Simonin J.-P., Turq P., Musikas C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, p. 2715.
[11] Danesi P.R., Chiarizia R., *CRC Reviews in Analytical Chemistry*, **1980**, *10*, p. 1.
[12] Conboy J.C., Daschbach J.L., Richmond G.L., *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, p. 9688.
[13] Dreisinger D.B., Cooper W.C., *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1986**, *4*, p. 317.
[14] Testard F., Abecassis B., Belloni L., Zemb T., Martinet L., Berthon L., Madic C., http://www-drecam.cea.fr/scm/lions/themes/theme_19.htm

Jean-Pierre Simonin
est directeur de recherches au CNRS à l'UPMC*.

* Laboratoire Liquides ioniques et interfaces chargées (LI2C), Université Pierre et Marie Curie, Case n° 51, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01 44 27 31 90. Fax : 01 44 27 32 28.
Courriel : sim@ccr.jussieu.fr

Retrouvez la SFC et L'Actualité Chimique sur la toile
http://www.sfc.fr

Remarques finales et remerciements

Il convient de redire, à l'issue de ce numéro spécial, que son objectif est d'informer la communauté scientifique, et en particulier celle du domaine des sciences chimiques ; l'informer, d'abord de la qualité et de la variété des travaux scientifiques conduits dans ce domaine dans le cadre de l'effort national de recherche pour la gestion des déchets radioactifs dans les organismes et dans les universités.

Cette présentation résulte d'un choix de chimistes, avec leur sensibilité et leur culture ; elle ne prétend pas être exhaustive, nombre de travaux de qualité ne sont pas évoqués. Vision de chimistes, elle ne peut, ni ne veut, rendre compte de la diversité des recherches entreprises dans le cadre de la loi de 1991* qui couvrent bien d'autres domaines que la chimie. Ce n'est donc pas un bilan, même partiel, des travaux, ni, encore moins, une évaluation de la pertinence des éléments de réponse qu'ils apportent au questionnement du législateur et de la société. Des options seront prises dans le cadre d'une nouvelle loi en 2006, après un débat scientifique et politique que nous espérons large et ouvert ; les chimistes auront joué un rôle important dans l'élaboration des données du débat.

Ce numéro vise à bien valoriser l'implication de la communauté des chimistes, et à montrer également que les recherches n'ont pas été le seul fait des laboratoires traditionnellement impliqués dans le nucléaire, mais qu'elles ont bénéficié d'un contexte ouvert propice au débat scientifique. Les collaborations entre les différents acteurs ont été très efficacement stimulées et évaluées par les institutions elles-mêmes, par la création des divers GdR* de coopération entre organismes. Il faut se féliciter que cette question de la gestion des déchets radioactifs, qui préoccupe largement les citoyens, ait bénéficié de cet effort scientifique très ouvert, grâce à tous ses acteurs et à l'intelligence de la loi de 1991.

La diversité thématique des études présentées, faisant appel à de nombreuses sous-disciplines de la chimie, ne résulte pas d'un échantillonnage au hasard. L'élément unificateur est bien l'analyse de sûreté qui doit vérifier qu'un concept de stockage remplit bien, et pour toute son existence, ses fonctions essentielles : celle d'isolement des déchets de l'Homme et de la biosphère, celle du confinement des radionucléides dans le système de stockage, celle de limitation et de retard de la diffusion des radionucléides, pour profiter de leur décroissance radioactive, quand la fonction de confinement devient défaillante. Étude des matériaux, connaissance et compréhension du comportement du milieu géologique sont des approches pluridisciplinaires d'un problème commun. Pour être comprise dans son contexte, cette information scientifique a donc été accompagnée, en début de volume, par des exposés sur le problème de la gestion des déchets : quel est le problème, qualitativement, et de façon approximative, quantitativement ? Quelle stratégie scientifique nationale a été mise en place pour mobiliser les acteurs de la recherche et évaluer les résultats ? Quelle est la connexion entre science et sûreté ?

Ces précisions apportées, nous souhaitons remercier ici l'ensemble des auteurs des articles de ce numéro spécial. Dans cette période où l'évaluation de leurs travaux s'accélère (et donc où s'accroît leur charge de travail), à l'approche de l'échéance de 2006 fixée par la loi de 1991, ils nous ont néanmoins répondu de façon très positive, concrète et volontariste, partageant le souci de voir les travaux valorisés auprès d'une large communauté scientifique. Ils ont répondu de façon très constructive aux diverses discussions que nous avons eues sur le contenu de leurs contributions par rapport aux objectifs de *L'Actualité Chimique*. Qu'ils en soient sincèrement remerciés et félicités. Saluons l'ouverture (parfois méconnue) de la communauté de la recherche ! Remercions également les différents organismes dont dépendent ces auteurs. Ce numéro de *L'Actualité Chimique* est bien le fruit d'un travail collectif.

Paul Rigny et Pierre Vermeulin
Coordinateurs du numéro

« Parfum de scandale »

Jean Pelin

Cette dernière campagne est révélatrice et symptomatique du contexte actuel dans lequel nos entreprises évoluent. Elle pourrait faire sourire. Mais, derrière le coup médiatique de Greenpeace qui à quelques jours de la Saint-Valentin pointe un rapport, « L'eau de toxines », qui met en cause 36 des parfums les plus connus et les plus vendus, on retrouve REACH et le sempiternel lobby intensif de l'industrie chimique qui ne s'attache qu'aux conséquences économiques du futur règlement européen, délaissant la santé du consommateur et la protection de l'environnement, etc.

Alors là, les chimistes que nous sommes en ont assez ! Assez de voir les phthalates, éthers de glycol, formaldéhydes… constamment attaqués ; assez de voir notre professionnalisme remis en cause ; assez qu'on ne vante pas tous les progrès apportés par la chimie au confort, au bien-être, aux loisirs, à la santé ; assez qu'on ne retienne des positions de l'industrie chimique sur REACH que celles sur les pertes d'emplois ou de compétitivité.

Oui, l'industrie chimique partage les objectifs de REACH qui consistent à mieux protéger la santé humaine et l'environnement, tout en préservant la compétitivité et l'innovation de l'industrie chimique. Mais, pour pérenniser le développement de nos entreprises, le défi est de savoir, en l'état actuel de nos connaissances, concilier au mieux les intérêts souvent contradictoires de toutes les parties prenantes. Créer des lieux de rencontre, d'échanges et de débats constructifs en y apportant un éclairage prospectif, tel est l'esprit qui a animé les récentes rencontres organisées par l'UIC avec les députés européens. Mesdames Nicole Fontaine, Dominique Vlasto et Béatrice Patrie ont pu discuter avec les industriels de la chimie du projet REACH. Demain, c'est avec Marie-Noëlle Lienemann et Françoise Grossetête que nous débattrons ; la meilleure façon de nous faire entendre, mais aussi d'être à l'écoute des attentes de nos concitoyens que ces parlementaires relaient.

Jean Pelin
Directeur général de l'UIC

Déclaration des produits biocides présents sur le marché

Obligations réglementaires

La circulaire technique UIC T 536 du 29 septembre 2004 présente la réglementation relative à la mise sur le marché des substances actives biocides et des préparations (produits) biocides.

En ce qui concerne les produits biocides, le point principal de cette réglementation que constitue l'autorisation des produits biocides n'entrera en vigueur que progressivement. Les dossiers devront en effet être déposés au fur et à mesure de l'inscription des substances actives biocides à l'annexe I de la directive 98/8/CE.

Toutefois, **certaines dispositions relatives aux produits biocides sont d'ores et déjà applicables**. Un avis publié au *Journal Officiel* du 10 février 2005 vient de le rappeler. Il s'agit d'une part de l'étiquetage sur lequel nous ne reviendrons pas ici car cet aspect est détaillé au point 5 de la circulaire T 536 et, **depuis le début 2005**, de la **déclaration de la composition des produits biocides présents sur le marché**.

Depuis le 29 décembre 2004, **l'INRS** (Institut national de recherche et de sécurité) **est donc l'organisme agréé** chargé de recevoir les informations relatives aux produits biocides présents sur le marché et de les enregistrer dans la base de données Orfila.

Il appartient au responsable de la mise sur le marché de veiller à la mise à jour des informations ainsi fournies. Il est important par exemple de signaler les changements de composition, de nom commercial et les abandons de commercialisation.

Le numéro de téléphone Orfila[1] doit apparaître à la rubrique 1 de toutes les fiches de données de sécurité des substances et préparations mises sur le marché français.

Il incombe maintenant aux producteurs, distributeurs et importateurs de produits biocides de les déclarer à l'INRS. **L'obligation s'applique à tous les produits biocides présents sur le marché français, classés dangereux ou non**.

Les formulaires pour la déclaration des produits biocides ainsi que la liste des pièces à fournir sont disponibles sur le site Internet de l'INRS[2] ou sur celui du Ministère de l'Écologie et du Développement durable (MEDD)[3].

Tous les renseignements pratiques sur cette obligation peuvent être obtenus auprès du secrétariat du contrôle des produits de l'INRS[4].

Inventaire des produits biocides réalisé par le MEDD

En tant qu'autorité compétente pour les produits biocides, le MEDD est tenu d'organiser une veille du marché des produits biocides entrant dans le champ d'application de la directive 98/8/CE en France, et notamment dans le cadre du règlement 2032/2003 du 4 novembre 2003 qui dresse la liste des substances actives biocides existantes (voir circulaire UIC T 526 du 23 janvier 2004).

Les informations recueillies par l'INRS ne pouvant être utilisées que pour répondre à des demandes d'ordre médical, le MEDD réalise **jusqu'au 20 juillet 2005** un inventaire des produits biocides, sur la base de déclarations volontaires des responsables de leur mise sur le marché.

Cet inventaire fournira notamment les informations indispensables au MEDD qui doit, dès à présent, prévoir la charge de travail d'évaluation sur les produits et pouvoir exercer un contrôle des produits biocides sur le marché en disposant de quelques données de base (nom commercial, substance active, usage). Il pourra servir de base à l'établissement d'un catalogue des usages, outil indispensable à la gestion future des AMM (autorisation de mise sur le marché).

La déclaration se fait en ligne à partir d'un avis sur le site Internet du MEDD[5]. Un mot de passe est nécessaire, qui peut être obtenu auprès des syndicats sectoriels concernés ou de l'UIC.

[1] Tél. : 01 45 42 59 59.
[2] www.inrs.fr
[3] www.ecologie.gouv.fr, rubrique « risques et pollutions/produits chimiques/produits biocides ».
[4] Tél. : 01 40 44 30 83.
Courriel : cpinrs@inrs.fr
[5] http://www.ecologie.gouv.fr/article.php3?id_article=3446

Benjamin Farcot, lauréat des 21e Olympiades, en compagnie d'une des 48 finalistes (©ONC).

Les 21e Olympiades de la chimie

Le 25 mars dernier, près de 350 personnes se sont retrouvées à la Maison de la Chimie pour participer à la cérémonie de remise des prix aux 48 lauréats des 21e Olympiades nationales de la chimie. Cette cérémonie, orchestrée par l'UIC, a été ouverte par Michel Boyer, président des Olympiades, et le public a pu assister à la conférence de Daniel Vaniche, lauréat des Olympiades en 1987 et actuellement ingénieur-architecte, sur les apports de la chimie dans l'évolution de l'architecture, de l'invention de la brique jusqu'aux matériaux les plus actuels. Une preuve encore que « *la chimie est une science au service de l'innovation qui a besoin d'intermédiaires pour être vue* ».

Les 21e Olympiades ont été lancées dans chaque académie en septembre 2004 sur la thématique « Chimie et habitat - Une science au service de l'innovation », qui sera également celle de l'édition 2005. 450 professeurs de chimie impliqués dans cette action éducative, labellisée en juin 2004 par le ministère de l'Éducation nationale, ont fait découvrir aux 2 500 candidats des applications industrielles de la chimie, afin qu'ils prennent conscience lors de visites d'établissements et de conférences, de l'importance de la chimie dans la fabrication de matériaux ou objets du quotidien. Les lauréats de chaque académie se sont ensuite retrouvés à Paris, les 23 et 24 mars, pour participer à trois épreuves : un entretien collectif, un questionnaire rempli suite à une conférence et des travaux pratiques. Notons que le pourcentage de filles a légèrement augmenté cette année, passant de 27 à 29 %.

Le lauréat de ces 21e Olympiades est **Benjamin Farcot**, en terminale S au lycée français Jean Mermoz de Dakar (Sénégal). Il a reçu un prix de 1 500 E et le professeur qui l'a encadré a reçu un chèque de 750 E remis par la SFC. Il recevra la Médaille gravée de l'Académie des sciences le 15 novembre prochain, lors de la séance solennelle sous la Coupole consacrée au palmarès des Grands Prix de l'Académie.

Dix-huit équipes de sections non scientifiques avaient également participé à une épreuve de présentation des projets. Les lauréats 2005 sont **Ellen Delvallée** et **Imane Dbali,** du lycée Jacques Monod de Saint-Jean-de-Braye, qui présentaient « Et si on préparait du chewing-gum au collège ? ».

Tous les participants sont repartis avec des prix offerts par les partenaires des Olympiades. Les dix premiers et leurs professeurs bénéficieront d'un abonnement gratuit d'un an à *L'Actualité Chimique*.

Les grands gagnants de cette opération sont également à chercher du côté des industriels et des enseignants, puisque cette année encore, ils auront donné envie à des jeunes de poursuivre leurs études scientifiques et que les autres candidats, qui suivront des voies différentes, auront une vision de la chimie plus large que celle généralement distillée par les médias.

• http://www.olympiades-chimie.fr/

Séverine Bléneau-Serdel

Nominations, distinctions

• **Jean-Marie Basset** s'est vu remettre officiellement son épée d'Académicien par Robert Corriu, lui-même membre de l'Académie des sciences, le 4 avril dernier à CPE Lyon (dont il est le directeur scientifique), lors d'une journée de conférences internationales organisée à cette occasion.

• **Pierre Braunstein** a été élu au Conseil de la Royal Society of Chemistry pour un mandat de quatre ans. La RSC, forte de 45 000 membres, a vu la taille de son Conseil réduite à un maximum de 18 membres, contre 50 précédemment, afin de renforcer son rôle stratégique. C'est la première fois qu'un Français en fait partie. Rappelons qu'il est également rédacteur en chef des *Comptes rendus de l'Académie des sciences/Série Chimie*.

• **Marc J. Ledoux**, directeur du Département Chimie du CNRS, a été élu le 7 décembre dernier en tant que « Fellow of the Royal Society of Chemistry » par la RSC (Grande-Bretagne) au titre de ses travaux de directeur de recherche au Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse (LMSPC) du CNRS à Strasbourg.

• **Pierre Toulhoat** a rejoint l'INERIS (Institut National de l'Environnement et des Risques) le 1er mars dernier en qualité de directeur scientifique. Il conserve sa mission auprès du CNRS de chef de projet ISA (voir p. 53).

Recherche et développement

Nanosciences : un organisme de recherche parisien voit le jour

Oublier les frontières entre les laboratoires pour se consacrer à l'étude des phénomènes physiques dans les nano-objets, voici l'objectif de l'**Institut des Nanosciences de Paris** (**INSP**), inauguré le 30 mars dernier sur le campus de Jussieu lors d'une journée scientifique « Les états de la matière : des nanosciences aux conditions extrêmes ». Cette unité mixte de recherche du CNRS et des universités Paris 6 et Paris 7 est née de la fusion entre quatre équipes de physique de la matière condensée du campus de Jussieu, et compte 200 membres, dont une centaine de chercheurs et d'enseignants-chercheurs.

« Des papillons aux cristaux photoniques » (©CNRS Photothèque/Raguet, Hubert).

Trois axes la composent. Tandis que le premier se propose d'étudier les phénomènes électroniques quantiques liés aux effets de confinement et les questions de nanofabrication, le deuxième touche aux propriétés statiques et dynamiques des interfaces, notamment dans les systèmes hybrides et dans un environnement non ultravide. Le troisième traite quant à lui d'acoustique et d'optique des couches minces et des nanostructures. Dans la pratique, on parle de multiplier par 1 000 l'énergie de la lumière, de recréer l'irisation des ailes de certains papillons ou d'opales avec des cristaux photoniques, et d'applications dans l'optoélectronique, les télécommunications.
Pour les aider dans leurs tâches, l'INSP met à la disposition de ses membres le dispositif nécessaire à la technique d'épitaxie par jet moléculaire, et SAFIR, l'un des accélérateurs d'ions les plus stables en énergie au monde, capable d'accélérer les ions jusqu'à 6 % de la vitesse de la lumière.
Cette réunion de laboratoires a donné naissance à un autre centre de recherche, l'**Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés**. Les nouveaux-nés ont pour l'instant élu domicile sur le campus Boucicaut (Paris XV^{e}), en attendant d'emménager en 2007-2008 sur le campus de Jussieu.

- http://www.insp.upmc.fr/

Émérence Marcoux

Les meilleurs ingénieurs français honorés

La première édition des **Prix des Ingénieurs de l'année** organisée par *L'Usine Nouvelle*, *Industries et Technologies* et le CNISF (Conseil national des ingénieurs et scientifiques français) a récompensé le 15 décembre 2004 sept ingénieurs ou équipes d'ingénieurs au cours d'une cérémonie rassemblant un millier de personnes au Pavillon d'Armenonville à Paris.
Trois constats ont amené les organisateurs à créer ces prix :
- la désaffection des jeunes pour les filières scientifiques et techniques, d'où la nécessité de revaloriser ce métier ;
- le fait que les ingénieurs actuellement connus du grand public sont des managers, d'où le besoin de faire connaître les ingénieurs travaillant à tous les niveaux dans les entreprises ;
- l'inexistence en France de prix professionnel national pour les ingénieurs, à l'exception du Prix Chéreau-Lavet créé en 2001 et décerné chaque année par le CNISF pour distinguer un ingénieur innovant.

En conséquence, chaque année seront décernés un Prix des ingénieurs de l'année pour un début prometteur, pour le développement durable, pour la science, pour un projet industriel, pour un entrepreneur, pour l'innovation et pour son œuvre (voir définitions précises sur le site). Ces sept prix sont attribués quel que soit le secteur industriel concerné et que l'employeur soit privé ou public, et ils couvrent toutes les activités depuis la R & D jusqu'à la production, sans oublier le management.
Pour leur attribution, un collège d'environ 110 experts a été formé pour sélectionner les dossiers reçus par les organisateurs au 30 juin 2004 (290), puis les dossiers retenus ont été évalués par 18 « sur-experts » qui ont choisi les dossiers (65) à soumettre au jury final. Enfin, deux jurys composés de responsables d'entreprises (L'Oréal, Michelin, EADS, Lafarge…), et de représentants de ministères (Industrie, Recherche) et d'organismes nationaux (Académie des technologies, ANRT, ANVAR) ont distingué les nominés (18), parmi lesquels le jury final a décerné les Prix. Une procédure différente a été suivie pour le Prix pour son œuvre (dossiers présentés par des tiers et lauréat élu par des membres de l'Académie des technologies et du CNISF).
Parmi les lauréats et les nominés dont la liste figure sur le site, il est intéressant de noter que sur les 65 dossiers retenus par les « sur-experts », 12 ont un rapport plus ou moins étroit avec la chimie (4 en biotechnologie, 1 en environnement, 2 sur l'hydrogène, 4 sur les matériaux et 1 en plasturgie).
Espérons voir la présence de la chimie augmenter lors de l'**édition 2005** du Prix qui **vient d'être lancée**.

- Renseignements et inscriptions : http://www.lesingenieursdelannee.com
  Date limite de dépôt des dossiers : 15 juin 2005.

Yves Dubosc

Le Prix La Recherche 2005

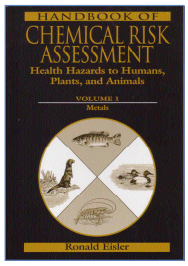
Fort du succès de sa nouvelle formule lancée en novembre 2002, le magazine *La Recherche* fête ses 35 ans cette année et reste en pointe dans le domaine de l'actualité des sciences. Il poursuit cette dynamique en lançant la 2^{e} édition de son concours scientifique.
Le Prix La Recherche met en avant trois axes majeurs : recherche fondamentale ou appliquée, pluridisciplinarité et francophonie. Les candidats seront en lice pour quatre « mentions » décernées par les partenaires officiels : « Environnement » (Veolia Environnement), « Mobilité » (Bouygues Telecom), « Transport durable » (SNCF) et « Prix du ministère » (Ministère délégué à la Recherche). Chaque lauréat ou équipe lauréate recevra 10 000 euros.

- **Inscriptions jusqu'au 31 mai 2005**
  www.leprixlarecherche.com

Jacques-Émile Dubois nous a quittés

Le 2 avril dernier, Jacques-Émile Dubois, professeur émérite à l'Université Paris 7 Denis Diderot, UFR de Chimie, nous a quittés.
Né le 13 avril 1920 à Lille, il a joué un rôle important dans les réseaux de la Résistance et, malgré toutes les difficultés inhérentes à cette époque, a soutenu une thèse d'État en 1947. En 1949, il est nommé professeur en Sarre et crée l'Institut de Chimie de l'Université de Sarrebrück. En 1953, il devient le Doyen de la Faculté des sciences de cette université. De retour en France fin 1957, il est nommé professeur, puis titulaire de la première Chaire de Chimie organique physique créée à la Faculté des sciences de Paris. Il est alors le fondateur et directeur du Laboratoire de chimie organique physique (LCOP), devenu en 1977 une partie de l'Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes, qu'il dirigea jusqu'en 1988.
Par son œuvre scientifique considérable (plus de 1 000 publications et conférences invitées dans des congrès internationaux et l'édition de plusieurs ouvrages), il a marqué profondément la chimie organique physique et restera un physico-chimiste d'exception pour tous ceux qui l'ont connu. Jacques-Émile Dubois a également joué un rôle éminent lors de la création de l'Université Paris 7, et plus particulièrement de la toute nouvelle UFR de chimie, dont il a été le membre fondateur.
Parallèlement à ses activités scientifiques, il a également occupé des fonctions éminentes parmi lesquelles on rappellera en particulier celle de président de la division Chimie Physique de la SFC (1974-1976) et il a été honoré par de nombreux prix scientifiques. Il est aussi Commandeur de la Légion d'honneur et de l'Ordre national du mérite, médaillé de la Résistance, Commandeur des Palmes académiques et de divers ordres étrangers.
La rédaction de *L'Actualité Chimique* et la SFC s'associent à la peine de sa famille, de ses collègues et amis.

Livres



Handbook of chemical risk assessment
Health hazards to humans, plants and animals
R. Eisler
1 903 p., 269,95 $
Lewis Publishers, 2000

Cet ouvrage en trois volumes se veut un état actualisé des données et des connaissances dans le domaine de l'évaluation du risque provoqué par la dispersion dans l'environnement d'un certain nombre de produits chimiques. Comme tout « handbook », ce travail est obligatoirement daté ; il est le produit d'études antérieures faites entre 1985 et 1999 et publiées dans les séries *Contaminant Hazard Reviews* du Département de l'Intérieur du Gouvernement américain. Il devra impérativement être suivi par des éditions ultérieures, les connaissances évoluant rapidement dans le domaine de la toxicologie et de l'écotoxicologie.
Bien que cette édition soit la reprise d'une publication du Gouvernement américain, l'auteur revendique son indépendance d'appréciation.
Cependant, les produits pris en compte sont bien ceux recommandés par les spécialistes de l'environnement du US Fish and Wildlife Service. Ce choix, indispensable (il fallait bien faire un tri parmi les centaines de produits présentant un risque pour l'environnement), marque aussi géographiquement et sociologiquement ces études : les risques pris en compte sont essentiellement ceux des pays développés, notamment nord-américains, et les données, pour la plupart, viennent de ces pays.
Les polluants étudiés sont divisés en trois familles, chacune traitée dans un volume : les métaux, les produits organiques et les non-métaux (auxquels sont jointes les radiations).
Les métaux traités, au nombre de neuf, comportent le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel, l'argent, l'étain et le zinc. Les 18 produits organiques (ou spécialités commerciales) étudiés dans le 2e volume sont pour l'essentiel des pesticides ou des herbicides. Le dernier volume est consacré à l'arsenic, au bore, au molybdène, au sélénium et, de façon plus inattendue, aux radiations nucléaires et électromagnétiques.
Ce chapitre sur les radiations, qui ne relèvent pas du risque chimique, traite cependant d'un type de pollution tout aussi important pour l'environnement et la santé publique et ne manque donc pas d'intérêt. On y trouve des connaissances fondamentales : définition des radiations, mode de désintégration des radionucléides (avec les temps de demi-vie des principaux) etc. et de nombreux tableaux donnant les activités observées sur des échantillons prélevés sur le terrain.
Les différents chapitres sont construits sur une trame commune : une introduction, les sources et utilisations du métal ou du composé, les propriétés chimiques et éventuellement biochimiques, les concentrations dans des échantillons biologiques et non biologiques prélevés sur le terrain, les effets létaux et sublétaux, des recommandations, un résumé et une bibliographie. Dans le 2e volume, évidemment, les concentrations mesurées dans des échantillons prélevés dans l'environnement ne figurent que pour les composés organiques dont la faible métabolisation ou la stabilité chimique assurent la persistance.
Chaque chapitre, dont l'ampleur peut varier d'une quarantaine de pages à près d'une centaine, se veut beaucoup plus qu'une compilation des données. La place accordée à la présentation de la toxicologie ou de l'écotoxicologie de l'élément ou du composé est grande. Les propriétés chimiques et physiques sont présentées essentiellement dans le but d'expliquer le comportement des polluants dans les milieux naturels (stabilité, transfert, biodisponibilité). Les données numériques sont ainsi replacées dans leur contexte et l'utilisateur du « handbook » est mieux armé pour choisir celles qui devront illustrer son propos. Un chapitre est une petite monographie, dont la lecture est indépendante des autres chapitres.
Il faut noter que chaque donnée numérique est renvoyée à une publication citée en référence. C'est plus qu'un argument d'autorité, c'est aussi le moyen de retourner rapidement aux publications primaires.
En résumé, cet ouvrage est avant tout une source de données référencées à la disposition des chercheurs ou des ingénieurs de l'environnement. Il ne peut remplacer les publications spécialisées bien qu'il en soit une utile introduction. Les exposés de synthèse sur les états des pollutions et sur leurs effets sont à la portée de tous les lecteurs et peuvent aider à l'appréciation des situations de pollution que l'on peut espérer en voie de diminution, mais certainement pas de disparition.

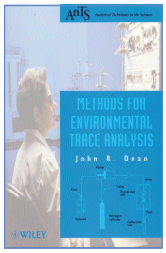
Pierre Vermeulin

Bhopal : la pire catastrophe industrielle de tous les temps
J. Charbonnier
141 p., 25 E
Éditions Préventique, 2004

Ce livre porte un titre qui rend parfaitement compte de l'ampleur de la catastrophe survenue dans une usine de fabrication de pesticides le 3 décembre 1984 à Bhopal, capitale du Madhya Pradesh au centre de l'Inde.
Cet ouvrage ressemble à un rapport d'expertise, en ce sens qu'il décrit avec précision tout ce qu'il est nécessaire de connaître pour comprendre les causes profondes de cet événement et les conséquences qui en résultèrent. C'est ainsi que sont exposées les raisons du choix du site, la nature des pesticides, que sont parfaitement décrites les installations et qu'un rappel des différents rapports d'audit et des recrutements d'intérimaires pose le scénario qui devait conduire à l'accident.
La chronologie de la catastrophe, 20 ans après, fait encore l'objet de polémiques : le livre expose la thèse officielle en reprenant tous les mouvements et opérations réalisées de 20 h à 3 h, puis donne la parole aux experts américains, qui proposent une hypothèse différente. L'auteur développe alors des modèles explicatifs des causes qui font apparaître les enchaînements ayant conduit à l'accident. Plusieurs modèles sont

examinés : approches unicausale, multicausale, systémique ; il s'agit là d'un passage très intéressant de l'ouvrage qui apprend aux scientifiques béotiens la façon dont de tels problèmes doivent être abordés. Il en résulte une mise en cause de facteurs autres que techniques qui auraient dû peser lourd lors des différents procès qui suivirent l'accident.
Un imbroglio juridique s'établit dès qu'il fut question de mettre en place les procédures civiles qui le furent d'abord au niveau de la justice américaine, puis par saisies parallèles de tribunaux américains et indiens, ensuite par les seules juridictions indiennes, enfin de nouveau par les tribunaux américains. Les procédures pénales confirmèrent la responsabilité d'Union Carbide et de ses dirigeants. La conséquence principale de cette condamnation fut la disparition d'Union Carbide après une crise dont la gestion fut aussi incohérente du côté américain que du côté indien et qui se termina par le rachat de la compagnie par Dow Chemical.
Vingt ans après, on s'interroge encore sur les retombées de Bhopal en matière de sécurité industrielle. L'auteur rapporte ses effets sur la modification des législations, le renforcement de l'interventionnisme des pouvoirs publics et l'accentuation de l'activité des instances de contrôle.
Le livre s'achève sur une réflexion sur la mondialisation qui met en évidence ses limites et prête à une large discussion par les contradictions qu'entraîne dans ce cadre l'existence de doubles normes.
En résumé, ce court ouvrage est une excellente présentation de l'événement et de ses suites. Il est écrit dans un style technique, agréable à lire et bien documenté. Le chimiste ne peut s'empêcher de relever deux légères incorrections : à la page 21, où l'isocyanate de méthyle (MIC) est confondu avec le carbaryl et, à la page 32, une description critiquable de la décomposition en « ions chlorure » du chloroforme et du phosgène. Ceci est de peu d'importance eu égard à la rigueur et à la qualité du texte qui est complété par une bibliographie riche et actualisée.
Un livre à lire et à méditer, qui est une référence en matière de compréhension des impératifs de sécurité industrielle.

Armand Lattes



Methods for environmental trace analysis
John R. Dean
259 p., 29,95 £
Wiley, 2003

Il s'agit d'un ouvrage de la collection AnTS (« Analytical Techniques in the Sciences »), une série principalement destinée aux personnels techniques des laboratoires d'analyse, qui vise à leur fournir des informations simples sur les méthodes les plus courantes. Dommage que pour un si noble objectif, l'image de couverture générique de la collection soit plutôt triste et accroche mal un premier regard, mais ce n'est qu'un détail mineur, sans doute subjectif.

Le livre couvre plus spécifiquement les techniques de base nécessaires au prélèvement et à l'analyse d'échantillons dans le domaine de l'environnement. Les douze chapitres qui le composent se regroupent en trois parties principales : d'abord la préparation et le stockage des échantillons, la manipulation et la conservation des résultats ; puis, l'analyse inorganique, avec un accent particulier sur la spectroscopie atomique (AAS, ICP, etc.) ; enfin, l'analyse organique, notamment les méthodes chromatographiques préparatives ou analytiques.

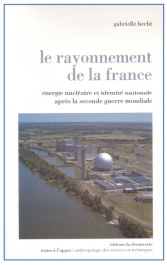
S'agissant du domaine de l'environnement, l'auteur se devait d'insister sur les nouvelles techniques de laboratoire qui évitent ou éliminent l'usage de solvants organiques toxiques et promeuvent une « chimie verte ». Ainsi, l'extraction par des fluides supercritiques, l'extraction en phase solide, la technique dite d'extraction accélérée par solvants (« accelerated solvent extraction », ASE), l'emploi des ultrasons ou des micro-ondes y sont décrites car toutes représentent des alternatives à l'extraction classique en soxhlet.

Toutes les méthodes sont présentées en termes descriptifs, avec le minimum de théorie et de formules, cette simplification de l'exposé ayant peut-être été poussée un peu loin. En revanche, le livre est particulièrement riche de nombreuses tables, listes d'abréviations et d'acronymes les plus courants, d'un glossaire complet des définitions de base, de fiches destinées à consigner les résultats obtenus des différentes méthodes présentées. Il décrit au moyen de diagrammes toute une série de protocoles opératoires. Il aiguille vers des ouvrages plus complets sur les techniques introduites par de nombreuses références bibliographiques. Enfin, il comporte de nombreux petits problèmes, avec les solutions données en fin d'ouvrage, permettant au lecteur de tester ses connaissances. C'est donc plus par son aspect pratique que théorique qu'il convient d'apprécier cet ouvrage.

Les chimistes des laboratoires publics ou privés devant s'impliquer dans l'analyse d'échantillons environnementaux trouveront ici les éléments de base nécessaires à leur travail. Ce livre peut également servir de support à des enseignements, dans un cadre de 1er cycle universitaire, ou celui de cours de formation et de remise à niveau des connaissances destinées aux personnels techniques des laboratoires.

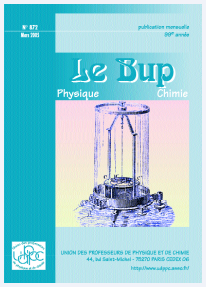
Patrick Arpino

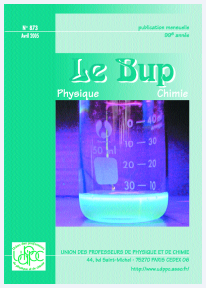
A signaler



- **Le rayonnement de la France Énergie nucléaire et identité nationale après la seconde guerre mondiale**
  G. Hecht
  396 p., 32 E
  Éditions la Découverte, 2004
  Par la richesse de sa documentation et la pertinence de ses outils d'analyse, ce livre sera utile à tous ceux qui, au-delà de l'histoire de l'industrie nucléaire et de sa contribution à la fabrication de l'identité française, s'intéressent aux rapports entre sciences, techniques et sociétés.
- **Bréviaire de l'installation classée**
  248 p., 54 E
  Société Alpine de Publications, éd. 2004/2005
- **Radioactive releases in the environment Impact & assessment**
  K. Randle, J. Cooper, R. Sokhi
  490 p., 60 E
  Wiley, 2003

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (le « Bup »)





La rédaction de L'Actualité Chimique a sélectionné pour vous quelques articles.

N° 872 (1) (mars 2005)
- Entre la loi d'orientation et le quotidien des professeurs : les vraies questions sont-elles posées ?, par M. Sonneville.
- A propos de l'instrumentation en France, par C. Terrien.
- Détermination expérimentale de grandeurs thermodynamiques, par J.-C. Canévet et B.-L. Zhang.
- Prix Nobel de chimie 2004, par A. Mathis.
- Réactions « totales » en solution aqueuse, par L. Lopes.

N° 872 (2) (mars 2005)
Corrigés des concours 2004
- Agrégation de sciences physiques (concours externe et interne).
- CAPES de sciences physiques (concours externe et interne).

N° 873 (avril 2005)
- Activités documentaires en TPE, par F.-M. Blondel, M. Goffard et M. Schwob.
- Fer, plantes et chimistes, par J.-L. Pierre.
- Produits chimiques et cancers, par A. Mathis.

• Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur http://www.udppc.asso.fr/

1-3 juin 2005

21e JIREC et 11e MIEC

« La mesure en chimie »

Autrans

(*L'Act. Chim.*, 280-281, p. 122)

- http://miec-jirec-2005.univ-lyon1.fr/

5-10 juin 2005

Gecom-Concoord 2005

Autrans

(*L'Act. Chim.*, 282, p. 62)

- http://imbg.ujf-grenoble.fr/concoord-gecom-2005/

7-8 juin 2005

Nanobiotechnology III

Nice

- http://www.adebiotech.org/nanobiotechnology3

17-22 juin 2005

Molecular crystal engineering

EuroConference on evaluations and predictions of solid state materials properties

Helsinki (Finlande)

- http://www.esf.org/conferences

18-23 juin 2005

Biological surfaces and interfaces

EuroConference on biomaterials, biosensors and analytical techniques

Sant Feliu de Guixols (Espagne)

- http://www.esf.org/conferences

20-24 juin 2005

Interdisciplinary summer school

From molecules to materials and devices: tools for separation and detection

Dijon

- http://eunomie.u-bourgogne.fr/mmd2005

30 juin-1er juillet 2005

1st International workshop on data analysis and biospectroscopy

Reims

- http://www.matforsk.no/dataspec2005

30 juin-3 juillet 2005

1st ECHEMS meeting

Electrochemistry in nanosciences

Isola di San Servolo (Italie)

- http://www.chfi.unipd.it/~echems/

1-3 juillet 2005

ICIETE 2005

International conference of the institutional evaluation techniques in education

Samos (Grèce)

- http://www.ineag.gr/iciete

3-6 juillet 2005

ISOFT'05

1st International symposium on fluorous technologies

Bordeaux

- http://isoft05.free.fr

3-8 juillet 2005

Euromar 2005

Conférence européenne de résonance magnétique

Veldhoven (Pays-Bas)

- http://www.euromar.org

15-16 juillet 2005

Pre OMCOS 13

Recent advances in organometallic chemistry and applied catalysis

Paris

- http://www.enscp.fr/preomcos13

31 juillet-5 août 2005

ISOS XIV

14th International symposium on organosilicon chemistry

3rd European organosilicon days

Würzburg (Allemagne)

- http://www.ISOSXIV.de

1-4 août 2005

MESO 2005

7th International conference on materials for safety and health

Montreal (Canada)

- http://www.mec.etsmtl.ca/conferences/meso2005

7-12 août 2005

ISOM 16

16th International symposium on olefin metathesis and related chemistry

Poznan (Pologne)

http://www.isom16.poznan.pl

9-12 août 2005

11th Symposium NAPRECA

Natural products and drug discovery

Antananarive (Madagascar)

- http://takelaka.dts.mg/rafita

21-26 août 2005

ISPAC 20 & Dioxin 2005

20th Symposium international sur les composés aromatiques

25th Symposium international sur les polluants organiques organochlorés dans l'environnement et les POP's

Toronto (Canada)

- http://www.ispac.org/
  http://www.dioxin2005.org/

22-25 août 2005

IOA 17

Ozone and related oxidants: innovative and current technologies

Strasbourg

- http://www.ensic.inpl-nancy.fr/IOA17/

28 août-1er septembre 2005

230th ACS national meeting

Washington (États-Unis)

- http://www.chemistry.org/portal/Chemistry

4-7 septembre 2005

10th EuCheMS-DCE international conference on chemistry and the environment

Rimini (Italie)

- http://www.adriacongrex.it/10theuchemsconference

4-10 septembre 2005

8th European summer school on green chemistry

Venise (Italie)

Date limite de soumission : 15 juin 2005

- http://venus.unive.it/inca/summer_school.htm

14-19 octobre 2005

ESF Research conference on supramolecular chemistry

Molecular architectures and systems

Obernai

Date limite de soumission : 17 juin 2005

- http://www.esf.org/conferences/pc05020

Vous trouverez **d'autres manifestations** sur le site de la SFC : **http://www.sfc.fr**, rubrique **Manifestations**.

Roger Cohen-Adad (1921-2004)

Le professeur Roger Cohen-Adad est décédé le 11 août 2004 des suites d'une maladie qui était pour lui une vieille connaissance et qui l'a finalement rattrapé. Il était connu et reconnu internationalement pour ses travaux sur la thermodynamique des équilibres entre phases, spécialité à laquelle il a formé plusieurs dizaines d'élèves dont l'auteur de ces quelques lignes.

Né à Alger en 1921, il y a commencé sa carrière universitaire comme assistant en chimie générale en 1947. Il prépare alors, sous la direction de A.P. Rollet, une thèse de doctorat ès sciences physiques consacrée à l'étude physico-chimique de la solution aqueuse d'urée qu'il soutient en 1954 devant un jury auquel participent notamment A. Chrétien et A. Blanc-Lapierre.

Rentré en France en 1961, il fonde son laboratoire à l'Université Claude Bernard Lyon 1 qui devient, très rapidement, associé au CNRS. Dès 1964, il y développera, pendant plus de vingt ans, nombre de travaux en relation avec l'industrie et orientés vers les systèmes multiconstitués et leur exploitation à des fins de séparation et de purification, et ce bien avant que la « recherche technologique » ne soit à la mode. Au début des années 1970, à la demande de la DRET (la DGA de l'époque), il initie des travaux sur la séparation et la purification de l'hydrazine N_2H_4 à partir de solutions aqueuses qui, très vite, s'orientent vers une étude exhaustive de sa synthèse par le procédé Raschig qui présente l'intérêt d'être peu polluant. Tout s'enchaîne alors : au milieu des années 1970, en plein développement du lanceur européen Ariane propulsé par l'UDMH (diméthylhydrazine asymétrique, molécule de la même famille que l'hydrazine), le fournisseur américain est contraint de cesser sa production, le procédé de synthèse utilisant un produit hautement cancérogène. Momentanément approvisonné par l'ex-URSS, le Centre National d'Études Spatiales cherche un laboratoire français capable de mettre au point une méthode de synthèse non polluante de l'UDMH. Il se tourne alors naturellement vers le laboratoire de Roger Cohen-Adad qui a beaucoup travaillé sur la synthèse de l'hydrazine et possède les compétences nécessaires pour résoudre le problème posé.

Pendant plusieurs années, le professeur Cohen-Adad et son équipe ont ainsi travaillé pour mettre au point et développer une unité industrielle de production inaugurée en 1981 qui a assuré la fourniture de ce carburant pour les lancements des différentes versions d'Ariane III et IV. Fort de ce succès, le laboratoire a développé d'autres hydrazines comme la MMH (monométhylhydrazine, carburant d'Ariane V). Le succès de ces recherches vaudra à Roger Cohen-Adad d'être lauréat de l'Académie des sciences en 1986 (prix Poirson). Aujourd'hui, les successeurs de Roger Cohen-Adad, en diversifiant leurs recherches vers l'industrie pharmaceutique, grande utilisatrice de molécules à pont azote-azote, ont assuré au laboratoire une forte reconnaissance internationale.

A sa retraite, en 1990, Roger Cohen-Adad n'en est pas moins resté scientifiquement actif comme consultant de l'Agence Spatiale Européenne et comme membre titulaire de l'IUPAC. Il a également continué de participer, chaque année, aux Journées d'étude des équilibres entre phases, colloque dont il a été, dès l'origine en 1975, l'un des piliers fondateurs. Enfin, il a signé ou co-signé plus de 150 publications et a fait soutenir une centaine de thèses. Au moment de son décès, il préparait un ouvrage de référence sur la thermodynamique et les diagrammes de phases. Il a ainsi marqué de son empreinte, non seulement la spécialité qui était la sienne, mais aussi ceux et celles qu'il a formés à la science des diagrammes de phases. C'est un « Patron », méritant le plus grand respect, qui nous a quittés, et nous sommes tristes.

Michel Ferriol
Professeur à l'Université Paul Verlaine-Metz